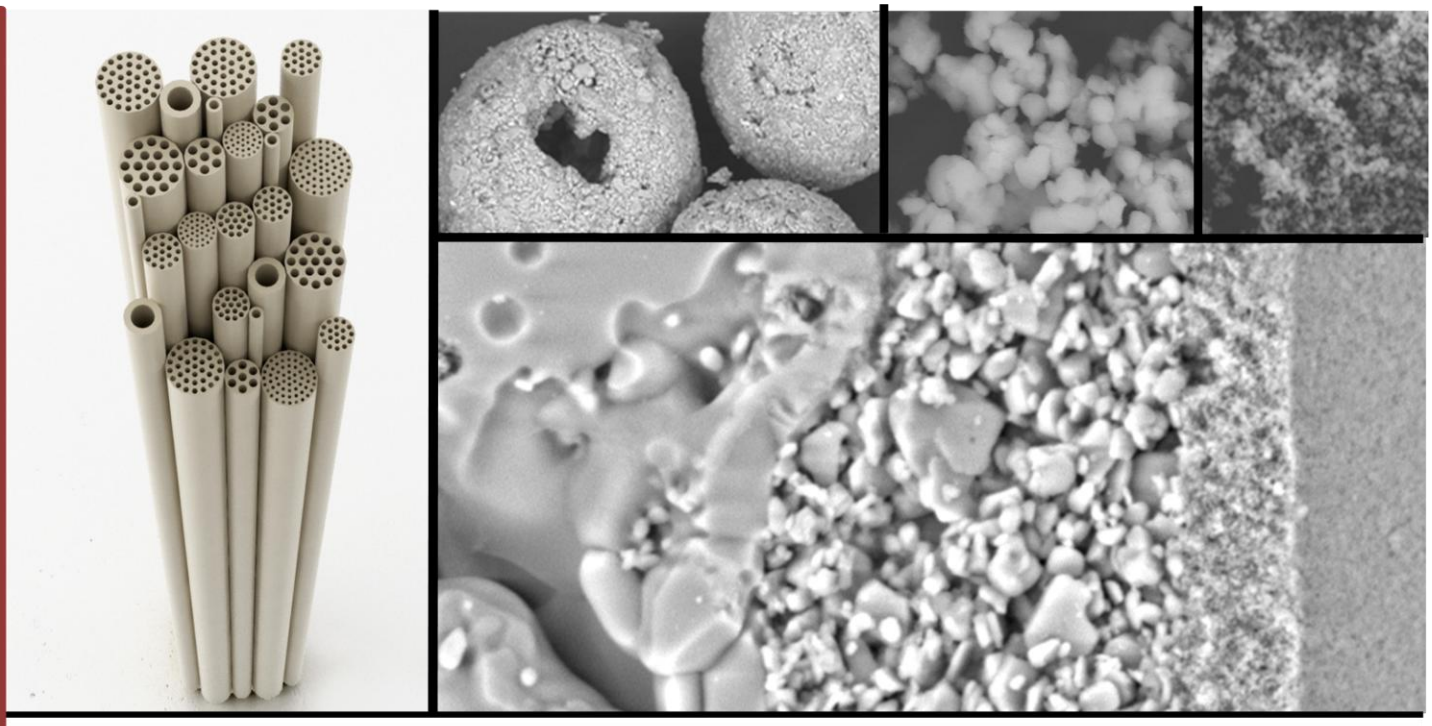


DESARROLLO DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE MICROFILTRACIÓN MEDIANTE PROCESAMIENTO DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS

MEMORIA
presentada para optar al título
de Doctor por la Universidad de Navarra
por

Jaione Ollo Loinaz
bajo la supervisión de
Jon Joseba Etxeberria Uranga

Donostia-San Sebastián, Febrero 2016

tecnun
Universidad de Navarra

UNIVERSIDAD DE NAVARRA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS



DESARROLLO DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE MICROFILTRACIÓN MEDIANTE PROCESAMIENTO DE BAJO COSTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor

presenta

Jaione Ollo Loinaz

Director:

Dr. Jon Joseba Etxeberria

San Sebastián, Febrero de 2016

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría dar las gracias a Jon Etxeberria, director de esta tesis, por la confianza depositada en mí, por guiarme durante el trabajo realizado y por introducirme en el mundo de la investigación a través de los materiales cerámicos. Gracias por transmitirme tu conocimiento durante todo este tiempo y ayudarme en todas las dudas y problemas que nos hemos encontrado por el camino.

Dar las gracias también a CEIT y a la Universidad de Navarra, por la oportunidad que me han brindado al permitirme realizar mis estudios de doctorado.

A Laura, Iñigo y Rakel, porque hay un trocito de cada uno de vosotros en esta tesis. Por todo el tiempo que hemos pasado entre extrusiones y suspensiones, y porque siempre habéis estado dispuestos a ayudarme en cuanto lo he necesitado. Ha sido un placer trabajar con vosotros y hemos formado un buen equipo!

Me gustaría además, agredecer a Likuid, y en especial a Javier Lopetegui, por apoyarme y animarme a terminar este trabajo. También a Elena y a los chicos del taller, que siempre me han echado una mano en todo lo que he necesitado.

Y no puedo olvidarme de mis compañeros del CEIT, con los que además de trabajo he compartido muy buenos momentos, entre cenas, escapadas y cola caos. Mención especial para el despacho 2220 o despacho 10!, por el que tanta gente ha pasado desde que llegué por primera vez y en el que tantos amigos he encontrado. Por todas las risas que nos hemos echado y las que nos quedan por echar! A los seiteros, porque no cabe duda de que más que compañeros de trabajo, lo que somos es amigos, y el tiempo nos lo va demostrando. Aunque no nos veamos tanto como nos gustaría, es un placer juntarse con vosotros en cada kedada y darnos cuenta de que parece que el tiempo no ha pasado. Por fin podemos cambiar el nombre al grupo de watsap!

A mi cuadrilla, las domingueras! Que siempre se han interesado por mi trabajo, especialmente por el horno. Muchas gracias por estar ahí en todos los momentos

importantes que hemos vivido, por apoyarme y entenderme cuando lo he pasado peor, y por todos los momentazos que pasamos juntas y nos quedan por vivir. Eskerrik asko neskak! Tampoco me olvido de mis químicas preferidas, Ada, Marta y Miren, con las que las tardes en el Mandragora siempre han sido un auténtico lujo y las parrandas las mejores. Muxu haundi bat!

A Jon, porque es el que ha vivido el peor momento de la tesis, ese en el que no había planes, ni salidas y los días eran un poco más grises para mí. Pero siempre has estado ahí apoyándome, preocupándote, intentando ayudarme y dándome todo tu cariño. Eskerrik asko maiti, asko maite zaitut!

Y por último, a mi gran family: Marijo, Aitor, Ane, Ander, Amaia, Iñigo, Uxue y Naroa. Porque formamos el mejor equipo y siempre vamos a estar ahí para apoyarnos los unos en los otros. Pero si esta tesis va dedicada a alguien es al aita y a la ama. Por todo lo que me habéis dado y por estar siempre conmigo, ayudándome y preocupándoos por mí. Asko maite zaituztet. Eskerrik asko bihotzez!

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se han desarrollado membranas cerámicas, incluyendo su escalado industrial, con tres tamaños de poro diferentes dentro del rango de la microfiltración. Estas membranas presentan una configuración multitubular con una longitud de hasta 1200 mm, compuesta por un soporte y una capa activa depositada en la cara interior de los canales del soporte. Para la obtención de dichas membranas, se han desarrollado paralelamente los soportes cerámicos y las capas para microfiltración. El estudio de las suspensiones cerámicas se ha realizado mediante su deposición sobre soportes cerámicos comerciales, y una vez finalizado el estudio, las suspensiones han sido depositadas sobre los soportes cerámicos propios, dando lugar a membranas para microfiltración.

Para el desarrollo de los soportes cerámicos de Al_2O_3 se han seleccionado 4 polvos con diferente granulometría de dos suministradores diferentes. Dos de los polvos están compuestos por partículas con un tamaño inferior a 200 μm, otro de ellos con un tamaño comprendido entre 45 y 60 μm, y un último polvo con una granulometría inferior a 45 μm. El estudio inicial se ha realizado empleando el polvo suelto, pero una vez determinados los parámetros más influyentes en la extrusión y las propiedades finales de los soportes, estos polvos y las mezclas diseñadas se han atomizado en aire y se ha conseguido una mayor homogeneidad y fluidez del material a extruir.

Para llevar a cabo la extrusión de estos polvos se han preparado pastas cerámicas que contienen el polvo seleccionado. Estas pastas se han adecuado para su deposición mediante la adición de plastificantes (derivados de celulosa), lubricantes (hidrocarburos de baja toxicidad,

preparaciones adiposas) y H_2O. La adición de estos compuestos ha servido para regular la presión de extrusión de la pasta y proporcionar consistencia al soporte una vez extruido. Dado que estos compuestos orgánicos se deben eliminar durante el proceso de sinterización, se ha determinado mediante termogravimetría su temperatura de eliminación, que se sitúa por debajo de 600ºC en todos los casos.

La extrusión de soportes se ha realizado empleando 3 boquillas de extrusión diferentes con tres geometrías tubulares: una geometría monocanal y dos multicanal, una de ellas compuesta de 7 canales y la otra de 19 canales. La boquilla monocanal se ha empleado para los estudios preliminares y la determinación de los parámetros que influyen en la presión de extrusión (contenido de agua, porcentaje de aditivos orgánicos, velocidad de extrusión, tiempo de maduración de las pastas). Una vez realizado el estudio, y tras el ajuste de los parámetros necesarios, los soportes se han extruido con la geometría multicanal, de mayor interés industrial.

Con el fin de reducir el coste de producción de las membranas, se ha estudiado la adición de aditivos cerámicos para poder reducir la temperatura de sinterización de los soportes. Se ha estudiado la influencia de estos aditivos en la porosidad, tamaño de poro y resistencia mecánica de los soportes a diferentes temperaturas de sinterización. De este modo se ha determinado que la adición de SiO_2 permite disminuir la temperatura de sinterización hasta temperaturas inferiores a 1500ºC, frente a los 1600-1700ºC empleados en procesos convencionales, dando lugar a soportes con longitud indistrial, con tamaños de poro adecudos para la deposición de capas de microfiltración, con una elevada porosidad y una buena resistencia mecánica.

Además de los soportes para microfiltración, se ha comenzado el estudio para el desarrollo de soportes para membranas de nanofiltración. Se han diseñado nuevas mezclas de polvos con el fin de reducir el tamaño de poro de los soportes, y se ha estudiado su sinterabilidad mediante ensayos de dilatometría, determinando su temperatura óptima de sinterización en 1485ºC. Finalmente, se han obtenido soportes con un tamaño de poro de 4 μm, elevada porosidad y resistencia mecánica, y con un aspecto microestructural homogéneo y libre de defectos.

Paralelemante al desarrollo de los soportes, se ha realizado el estudio de las capas de microfiltración. Se han seleccionado polvos de Al_2O_3 y TiO_2 de diferente granulometría con tamaños de partícula medios entre 0,2 y 3 μm. La deposición de estos polvos se ha realizado mediante la aplicación de suspensiones coloidales que además del polvo cerámico contienen aditivos orgánicos (dispersante, ligantes). Mediante ensayos de potencial Z, medidas de tamaño de partícula y ensayos de decantación, se ha determinado la concentración de dispersante, y el tipo y contenido de ligante óptimos para la onbtención de suspensiones estables. La eliminación de estos aditivos se ha estudiado mediante ensayos de termogravimetría, determinándose su completa descomposición entre 400 y 620ºC.

Con el fin de determinar la temperatura de sinterización de las suspensiones cerámicas, se ha estudiado la sinterabilidad de los diferentes polvos mediante dilatometría y estudio de compactos a diferentes temperaturas. También se han desarrollado membranas no soportadas de las suspensiones cerámicas a diferentes temperaturas. Las muestras se han caracterizado mediante porosimetría de Hg y medidas de porosidad, y de este modo se ha decretado la temperatura a la cual se alcanzan unas adecuadas propiedades sin que llegue a producirse una excesiva densificación y disminución de la porosidad. Se ha determinado que para las suspensiones de Al_2O_3 es necesaria una temperatura de sinterización de entre 1250 y 1400ºC, mayor que para las suspensiones de TiO_2, de entre 1050 y 1100ºC. Además, tras la determinación del tamaño de poro de las muestras, se ha cerciorado la obtención de capas de Al_2O_3 y TiO_2 con tres tamaños de poro diferentes, todos dentro del rango de la microfiltración.

La deposición de las capas de MF a partir de las suspensiones desarrolladas se realizó en primer lugar sobre soportes comerciales de Al_2O_3 y Al_2O_3/TiO_2, con un tamaño de poro entre 4,5 y 7,3 μm y un porcentaje de porosidad entre 22 y 37%. La deposición de las capas se realizó en dos fases y empleando dos técnicas diferentes: dip coating, sobre soportes comerciales monocanal, y mediante la técnica de llenado sobre soportes comerciales multicanal. La primera de las fases ha servido para la determinación de una composición óptima y condiciones de aplicación para cada suspensión (% sólidos, % y tipo de ligante, adición de aditivos reológicos, condiciones de secado, parámetros de dip coating), con las que se han obtenido capas bien adheridas, uniformes, con espesores adecuados y con pocos defectos superficiales en prácticamente todos los polvos estudiados. Sin embargo, debido a que la técnica de dip coating es menos viable a nivel industrial, en la segunda fase del estudio se ha utilizado la técnica de llenado o colaje, empleando una bomba peristática como método de deposición, adecuando las composiciones determinadas con anterioridad y estudiando los distintos parámetros que influyen en el aspecto y espesor de las capas de MF, como son: el método de mezclado de las suspensiones, la longitud del soporte a cubrir, y la aplicación de capas intermedias y segundas capas. Así, se ha seleccionado una composición específica para cada tipo de suspensión y se han definido los parámetros de la técnica de llenado para obtener membranas con escalado longitudinal industrial, espesores adecuados y buena calidad superficial de las capas.

La última parte de la presente tesis se ha centrado en la deposición de las capas desarrolladas sobre soportes propios extruidos. Se ha estudiado la adherencia y formación de la capa en el soporte propio, y tras su caracterización, se han realizado los cambios oportunos tanto en el soporte como en las capas, para finalmente obtener membranas cerámicas para microfiltración con tres tamaños de poro, elevadas porosidades y una alta resistencia mecánica. Se ha determinado también la permeabilidad y la resistencia química de las nuevas membranas,

comparándola con membranas comerciales, y se han obtenido valores muy similares e incluso mejores con las membranas desarrolladas en la presente tesis.

SUMMARY

In the present doctoral thesis industrial ceramic membranes with different pore sizes, within the range of microfiltration, have been developed. These membranes present a multitubular geometry with a length up to 1200 mm, consisting of a support and an active layer deposited on the inner face of the channels of the support. To obtain these membranes, ceramic supports and microfiltration layers have been developed at the same time. The study of ceramic suspensions has been carried out by their deposition on commercial ceramic supports, and once completed, the suspensions have been deposited on the new ceramic supports resulting in microfiltration membranes.

For the development of Al_2O_3 ceramic supports, 4 powders with different granulometry have been selected from two different manufacturers. Two of them are composed by particles with a particle size below 200 μm, another one with a particle size between 45 and 60 μm, and the last one with a granulometry below 45 μm. The initial study has been made using free powder, but once the most influential parameters in extrusion and the final properties of the supports have been determined, these powders and the designed different mixtures have been sprayed dried in air, obtaining a better homogeneity and a higher fluidity of the extrusion material.

To carry out the extrusion of these powders, ceramic pastes containing these powders have been prepared. These pastes have been adapted for their deposition by the addition of plasticizers (cellulose derivatives), lubricants (low toxicity hydrocarbons, adipose preparations) and H_2O. The addition of these compounds has been useful to adjust the paste extrusion pressure and to provide strength to the paste once it has been extruded. Since these organic compounds must be removed during the thermal treatment, thermogravimetric analysis has been used to determine their burnout temperatures, which remain at temperatures below 600 ºC in all cases.

The extrusion of supports has been carried out using 3 different extrusion dies with three different tubular geometries: a single channel one and two multichannel geometries, with 7 and 19 channels. The single channel die has been used in the preliminary studies and the determination of parameters that affect to extrusion pressure (water content, organic additives percentage, extrusion velocity, maturation time of pastes). Once the study was finished and the parameters adjusted, supports were extrudedwith the multichannel geometry, of higher industrial interest.

In order to reduce the production costs, the addition of ceramic additivesto enable the reduction of sintering temperature of supports has been studied. The influence of these additives in the porosity, pore size and mechanical strength of supports at different sintering temperatures has been analyzed. That way, it has been determined that the addition of SiO_2 allows the reduction of the sintering temperature to temperatures below 1500ºC, in front of 1600-1700ºC used in conventional processes, leading to industrial length supports, with suitable pore size for microfiltration layers deposition, a high porosity and a good mechanical strength.

Besides the development of supports, the study of the manufacturing of supports for nanofiltration membranes has been started. New powder mixtures have been designed to reduce the support´s pore size, and sinterability has been analyzed by dilatometry, establishing an optimal sintering temperature of 1485ºC. Finally, supports with 4 μm pore size, high porosity and mechanical strength, together with a uniform and defect free microstructural appearance has been developed.

Concurrently to the development of supports, the study of microfiltration layers has been carried out. Al_2O_3 and TiO_2 powders with different granulometry of particle size between 0,2 and 3 μm have been selected. The deposition of these powders has been made by the application of colloidal suspensions that contain the ceramic powder and organic additives (dispersant, binders). The optimal content of dispersant and type and content of binders to achieve stable suspensions has been determined by Z potential, particle size and decantation tests.

Thermogravimetric analysis has been made with the aim of determining organic additives burnout temperatures, which remain between 400 and 620 ºC in all cases.

In order to know the sintering temperature of the ceramic suspensions, the sinterability of the different powders has been studied by dilatometry measures and by the study of compacted samples at different sintering temperatures. In addition, unsupported membranes of the different suspensions have been developed and sintered at different temperatures. Samples have been characterized by Hg porosimetry and porosity measures, and the optimal temperature at which the properties are appropriate has been selected, avoiding an excessive densification and a too low porosity. Sintering temperature between 1250 and 1400ºC has been determined for Al_2O_3 suspensions, higher than the temperatures selected for TiO_2 powders, 1050 and 1100ºC.

The deposition of MF layers based on the developed suspensions was made initially over Al_2O_3 and Al_2O_3/TiO_2 commercial supports, with a pore size between 4,5 and 7,3 μm and a porosity percentage between 22% and 37%. The coating method of supports was carried out in two phases by using two different techniques: firstly, dip coating on single channel commercial supports and secondly, casting on multichannel commercial supports. In the first phase the optimal composition and coating parameters for each suspension have been determined (solid %; binder type and %, addition of reological additives, drying conditions, dip coating parameters), with which layers with good adhesion, uniform, with an appropriate thickness and few superficial defects have been achieved. However, as dip coating is not completely viable in an industrial process, the second phase of the study has been focused on the casting technique, using a peristaltic pump for the deposition, adjusting the composition of the suspensions developed before and studying the different parameters that affect the thickness and surface quality of MF layers, such as: suspensions mixing technique, supports length, and the application of intermediate and double layers. This way, a specific composition has been selected for each suspension and the paramenters of casting to obtain industrial length membranes have been defined, with an appropriate thickness and good superfictial quality layers.

The last part of this work has been focused on the casting of the developed layers over the simultaneously developed supports. The adherence and layer formation have been studied, and after the characterization, the necessary changes have been made both in the support and in the layers, to finally obtain microfiltration membranes with three different pore sizes, high porosity and good mechanical strength. Permeability and chemical resistance have also been determined in the new membranes, and these have been compared to commercial membranes, obtaining similar and even higher values in the membranes developed in the present thesis.

ÍNDICE

1 Introducción I

2 Revisión bibliográfica 5

2.1 Situación y tendencias actuales de las membranas inorgánicas 5

2.2 Membranas cerámicas 9

2.2.1 Tipos de membranas cerámicas 11

2.2.1.1 Configuración geométrica 11

2.2.1.1.1 Disco plano 11

2.2.1.1.2 Tubulares 12

2.2.1.1.3 Monolíticas 14

2.2.1.1.4 Fibra hueca 15

2.2.1.2 Estructura microscópica 16

2.2.2 Propiedades 19

2.2.3 Funcionamiento y procesos 19

2.2.3.1 Microfiltración y ultrafiltración 21

2.2.3.2 Nanofiltración 22

2.2.3.3 Ósmosis inversa 22

2.2.3.4 Procesos de transporte y separación en fase líquida 23

2.2.3.4.1 Polarización por concentración 23

2.2.3.4.2 Transporte interno de masa 23

2.2.3.4.3 Obstrucciones 25

2.2.4 Métodos de obtención 25

2.2.4.1 Sinterización de polvos 27

2.2.4.1.1 Extrusión 32

2.2.4.1.1.1 Elección del polvo cerámico 33
2.2.4.1.1.2 Elección de aditivos orgánicos 33
2.2.4.1.1.3 Mezclado 34
2.2.4.1.1.4 Adición progresiva de agua hasta formar una pasta 35
2.2.4.1.1.5 Envejecimiento de la pasta 35
2.2.4.1.1.6 Conformado por extrusión 36
2.2.4.1.1.7 Secado 37
2.2.4.1.1.8 Sinterización 38

2.2.4.1.2 Prensado 40

2.2.4.1.3 Procesamiento coloidal 41

2.2.4.1.3.1 Colaje de una suspensión o slip casting 47
2.2.4.1.3.2 Tape casting o colaje en cinta 48
2.2.4.1.3.3 Inmersión o dip coating 50

2.2.4.2 Sol-gel 54

2.2.4.2.1 Ruta coloidal 60

2.2.4.2.2 Ruta polimérica 64

2.2.4.3 Defectos 67

2.2.5 Técnicas de caracterización estructural 69

2.2.5.1 Técnicas de microscopía 70

2.2.5.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica por emisión de capo (FESEM) 70

2.2.5.1.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM) 73

2.2.5.2 Técnicas de desplazamiento de líquidos 74

2.2.5.2.1 Método del punto de burbuja 75

2.2.5.2.2 Desplazamiento líquido – líquido 77

2.2.5.3 Métodos intrusivos 78

2.2.5.3.1 Porosimetría de mercurio 78
2.2.5.3.2 Adsorción– desorción de gas (Fisisorción) 79
2.2.5.4 Mediciones de flujo de fluido 83
2.2.5.4.1 Permoporometría 83
2.2.5.5 Termoporometría 84
2.2.5.6 Test de retención de solutos 86
2.2.5.7 Métodos espectroscópicos 87
2.2.5.8 Resistencia mecánica 88
3 Material y técnicas experimentales 91
3.1 Métodos de obtención 91
3.1.1 Preparación de soportes 93
3.1.1.1 Materia prima 94
3.1.1.1.1 Polvos cerámicos 94
3.1.1.1.2 Aditivos orgánicos 96
3.1.1.2 Preparación de las pastas cerámicas para extrusión 97
3.1.1.2.1 Mezclado 98
3.1.1.2.2 Atomizado en aire 98
3.1.1.2.3 Amasado 99
3.1.1.3 Compactación uniaxial 100
3.1.1.4 Extrusión 102
3.1.1.4.1 Geometría de boquillas 102
3.1.1.5 Secado 104
3.1.1.6 Sinterización 104
3.1.1.6.1 Dilatometría 104
3.1.1.6.2 Ensayos de termogravimetría-calorimetría 105
3.1.1.6.3 Ciclo de sinterización 108
3.1.2 Preparación de membranas para microfiltración 109
3.1.2.1 Materia prima 110

3.1.2.1.1 Polvos cerámicos 110

3.1.2.1.1.1 Polvos de Al_2O_3 111
3.1.2.1.1.2 Polvos de TiO_2 111

3.1.2.1.2 Aditivos orgánicos 112

3.1.2.2 Preparación de suspensiones coloidales 113

3.1.2.2.1 Agitación mediante túrbula 114

3.1.2.2.2 Agitación de alta cizalla 114

3.1.2.3 Preparación de membranas no soportadas 116

3.1.2.3.1 Compactación uniaxial 116

3.1.2.3.2 Slip casting 116

3.1.2.4 Membranas sobre soportes porosos: membranas soportadas 117

3.1.2.4.1 Soportes comerciales 117

3.1.2.4.2 Dip coating 118

3.1.2.4.3 Llenado o colaje con bomba peristáltica 119

3.1.2.5 Secado 121

3.1.2.6 Sinterización 121

3.1.2.6.1 Ciclo de sinterización 121

3.2 Técnicas de caracterización 122

3.2.1 Polvo 122

3.2.1.1 Medición de humedad 122

3.2.1.2 Difracción de Rayos X 123

3.2.1.3 Caracterización microestructural 124

3.2.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 124

3.2.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FEG-SEM) 125

3.2.2 Suspensiones coloidales 126

3.2.2.1 Viscosidad 126

3.2.2.2 Estabilidad 127

3.2.2.2.1 Ensayos de decantación 127

3.2.2.2.2 Tamaño de partícula y Potencial Z 128

3.2.3 Soportes y membranas cerámicas 132

3.2.3.1 Densidad aparente, densidad bulk, porcentaje de porosidad y tamaño de poro 132

3.2.3.1.1 Densidad en H_2O 135

3.2.3.1.2 Porosímetro de Hg 136

3.2.3.2 Caracterización microestructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM) 138

3.2.3.3 Propiedades mecánicas: Ensayos de flexión en tres puntos 139

3.2.3.4 Pruebas de flujo 143

3.2.3.5 Resistencia a la corrosión 146

4 Resultados y discusión 149

4.1 Soportes cerámicos 149

4.1.1 Soportes cerámicos comerciales 150

4.1.2 Soportes cerámicos propios: Extrusión 155

4.1.2.1 Extrusión de polvo de alúmina no atomizado 155

4.1.2.1.1 Caracterización de la materia prima 156

4.1.2.1.2 Influencia de la composición y procesos de mezclado y amasado en la extrusión 157

4.1.2.1.3 Influencia de la granulometría del polvo de Al_2O_3 en la porosidad de los soportes extruidos. 160

4.1.2.1.4 Factores que afectan a la presión de extrusión 165

4.1.2.1.5 Reducción de la temperatura de sinterización mediante el empleo de aditivos cerámicos 166

4.1.2.2 Extrusión de polvo atomizado 172

4.1.2.2.1 Caracterización del polvo atomizado y los aditivos orgánicos 172

4.1.2.2.2 Extrusión de las nuevas pastas cerámicas 175

4.1.2.2.3 Caracterización de los soportes extruidos 182

4.1.2.2.4 Semi escalado industrial: CEIT05 185

4.1.3 Soportes para nanofiltración 192
4.1.3.1 Caracterización de la materia prima 192
4.1.3.2 Extrusión 195
4.1.3.3 Caracterización de los soportes para nanofiltración 198
4.1.3.4 Conclusiones 201
4.2 Desarrollo de membranas cerámicas para MF 202
4.2.1 Caracterización de los polvos cerámicos 203
4.2.2 Suspensiones coloidales 208
4.2.2.1 Estabilidad de las suspensiones coloidales 209
4.2.2.1.1 Suspensiones con Al_2O_3 210
4.2.2.1.2 Suspensiones TiO_2 226
4.2.2.1.3 Conclusiones 227
4.2.2.2 Influencia de la formulación de las suspensiones en la viscosidad 228
4.2.3 Determinación de la temperatura de sinterización 231
4.2.3.1 Dilatometría de polvos de Al_2O_3 y TiO_2 231
4.2.3.2 Estudio de la eliminación de los aditivos orgánicos 233
4.2.3.3 Membranas no soportadas 235
4.2.3.4 Conclusiones y ciclo de sinterización 247
4.2.4 Membranas cerámicas monocanal: Dip Coating 249
4.2.4.1 Capas activas Al_2O_3 249
4.2.4.1.1 A.M1 249
4.2.4.1.2 B.M1 254
4.2.4.1.3 A.M2 259
4.2.4.1.4 A.M3 260
4.2.4.1.5 B.M3 261
4.2.4.2 Capas activas TiO_2 265
4.2.4.2.1 T.M1 265
4.2.4.2.2 T.M2 269

4.2.4.3 Conclusiones 269
4.2.5 Membranas cerámicas multicanal 271
4.2.5.1 Técnica de llenado/colaje 271
4.2.5.2 Agitación de alta cizalla 273
4.2.5.3 Aplicación de capas mediante llenado 276
4.2.5.4 Influencia del método de aplicación de la capa 277
4.2.5.4.1 Suspensiones Al_2O_3 277
4.2.5.4.2 Suspensiones TiO_2 283
4.2.5.5 Escalado longitudinal 285
4.2.5.5.1 Aplicación de doble capa 289
4.2.5.5.2 Membranas de escalado industrial: 1200 mm 293
4.2.5.6 Conclusiones 295
4.3 Membranas cerámicas propias: Soporte y capas 296
4.3.1 Deposición de capas cerámicas sobre el soporte CEIT05 297
4.3.2 Desarrollo del nuevo soporte CEIT11 299
4.3.3 Deposición de capas sobre el soporte CEIT 11 modificado 304
4.3.4 Permeabilidad 307
4.3.5 Resistencia química 311
5 Conclusiones 317
6 Líneas de trabajo futuro 319
7 Referencias 321
8 Publicaciones 335
8.1 Revistas 335
8.2 Comunicaciones en congresosy ferias 335
8.3 Patentes 336

1 INTRODUCCIÓN

Las membranas de filtración son una de las tecnologías que mayor avance han experimentado en las últimas décadas, focalizadas principalmente en el tratamiento de aguas industriales y en los procesos de potabilización del agua. Las membranas actúan como barreras semipermeables capaces de separar sustancias de un mismo fluido en función de sus propiedades físicas cuando se aplica una presión a través de la misma. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del líquido, generando un efluente acuoso depurado, o en su caso, la recuperación a través del permeado de sustancias que pretenden ser recuperadas tras los procesos industriales.

Las membranas inorgánicas, y principalmente las cerámicas, surgieron en el mercado de la filtración con el fin de solventar las carencias que presentan las membranas poliméricas. Entre las ventajas que ofrecen las membranas cerámicas se encuentra su alta estabilidad térmica, su elevada resistencia a agentes químicos agresivos y su mayor selectividad. Su principal desventaja frente a las polímericas es su alto coste de fabricación, si bien su elevada durabilidad y las ventajas citadas han conseguido hacerlas competitivas frente a las poliméricas en un gran número de aplicaciones.

Existen membranas con diferentes configuraciones geométricas en el mercado, como las planas o de fibra hueca, pero son las tubulares asimétricas las más comunes. Estas membranas poseen una estructura multicapa y constan de un soporte poroso con uno o varios canales interiores, que aporta la resistencia mecánica necesaria al conjunto, y una o varias capas depositadas en el interior de los canales. Cuando el tamaño de poro de la última capa es muy pequeño en relación con el tamaño de poro del soporte, se aplican capas intermedias con tamaños de poro intermedios, de manera que se produce una reducción controlada del tamaño de poro. La capa activa o membrana propiamente dicha,

es la última de las capas aplicadas, ya que es la que se encuentra en contacto directo con el líquido a tratar. Ésta posee el menor tamaño de poro de la estructura y será el que definirá el tamaño de las partículas que se quieren retener.

La calidad de las membranas viene definida por sus propiedades de transporte: la permeabilidad y su eficiencia en la separación. Éstas, dependen en gran medida de las características microestructurales de la membrana, tales como el tamaño de poro de la capa activa, el porcentaje de porosidad de la capa activa y el resto de componentes de la membrana (soporte y capas intermedias), la distribución del tamaño de poro de la capa activa, y su calidad superficial.

Estas características microestructurales están directamente determinadas por el método utilizado para la fabricación de la membrana cerámica y éstos a su vez, están adaptados a aplicaciones específicas. La fabricación de los soportes porosos se realiza mediante extrusión, y para la fabricación de las capas se emplean diferentes técnicas en función del tamaño de poro de la membrana. Así, membranas con tamaños de poro en el rango de la microfiltración (0,1-10 μm) y la ultrafiltración (10-100 nm) se pueden obtener por métodos ceramistas tradicionales, mientras que para la obtención de membranas en el rango de la nanofiltración (< 10 nm) son necesarias técnicas como la de sol-gel. Por tanto, en el terreno de los materiales, el principal reto de esta investigación radica en la obtención de membranas con una distribución de tamaño de poro estrecha para tener una selectividad muy controlada, y un elevado porcentaje de porosidad para elevar la permeabilidad de la membrana a bajas presiones de trabajo.

La presente tesis se ha centrado en el estudio y desarrollo de membranas cerámicas para procesos de microfiltración, por lo que se han empleado las vías tradicionales de consolidación de polvos.

Se ha abordado la fabricación de estas membranas en sus dos etapas principales: por un lado, se han preaparado pastas cerámicas y se han extruido empleando diferentes boquillas para obtener los soportes porosos con la geometría, resistencia mecánica y porosidad deseadas. Por otro lado, se han preparado suspensiones cerámicas y se han aplicado sobre el soporte poroso dando lugar a las capas activas. En caso de ser necesario, se han aplicado también capas intermedias mediante la misma vía de fabricación.

La obtención de soportes porosos mediante extrusión incluye diferentes etapas: en primer lugar es necesario preparar una pasta cerámica mediante amasado, que contenga el polvo cerámico y los diferentes aditivos orgánicos (ligantes, plastificantes, lubricantes). A continuación, esta pasta se extruye a través de una boquilla que contiene la geometría deseada. El soporte en verde extruido se seca y se le aplica posteriormente un tratamiento térmico hasta alcanzar el grado de densificación adecuado. Los factores que determinan la estructura final del soporte son el tamaño de partícula del polvo o polvos empelados, los aditivos orgánicos, las condiciones de extrusión (presión, velocidad) y la temperatura de sinterización.

Las capas intermedias y activas del rango de la microfiltración se obtienen mediante la aplicación de una suspensión coloidal que contiene el polvo que quiere ser depositado, junto con diferentes aditivos orgánicos como dispersantes, ligantes o plastificantes que ayudan a su estabilización. Tras su aplicación en el interior de los canales del soporte, éstas se secan y finalmente son sinterizadas. El tamaño de poro de las capas puede ser controlado variando la temperatura de sinterización, el tamaño de partícula del polvo de partida o los aditivos empleados. Otro factor a tener en cuenta es el espesor y la calidad superficial de las membranas, en las que influirán la viscosidad de las suspensiones, la naturaleza y concentración de los aditivos orgánicos empleados, y la técnica empleada para la deposición de las capas.

Bajo estas premisas, el **objetivo general de la presente tesis** es el desarrollo de la tecnología para la fabricación de membranas cerámicas para procesos de microfiltración (MF) con diferentes tamaños de poro y con geometría tubular multicanal, estudiándose la influencia de las variables de cada una de las etapas del proceso en la calidad y propiedades microestructurales, tanto del soporte y las capas, como del conjunto de la membrana. Este objetivo comprende el desarrollo de membranas cerámicas mediante **procesos de bajo coste**, centrado en la fabricación de soportes porosos a menores temperaturas de sinterización, empleando para ello fomulaciones con diferentes combinaciones de polvo cerámico de alúmina de diferentes tamaño de partícula y la adición de compuestos cerámicos que favorecen la densificación de la alúmina a menores temperaturas, tales como SiO_2, TiO_2, AlOOH ó aluminosilicatos.

Para alcanzar el objetivo planteado, en la presente tesis se han desarrollado tres líneas de trabajo principales:

Fabricación de soportes porosos de Al_2O_3 mediante procesamiento de bajo coste

- Selección y adquisición de polvos de alúmina de diferente morfología y granulometría, y compuestos orgánicos que ayuden en el proceso de extrusión.

- Preparación de pastas cerámicas mediante el empleo de aditivos orgánicos y su posterior amasado y extrusión, analizando la influencia de la composición y el tipo de polvo de alúmina, y los procesos de mezclado y amasado. Estudio de los parámetros que influyen en la presión de extrusión.

- Adición de compuestos inorgánicos para disminuir la temperatura de sinterización de los soportes extruidos.

- Desarrollo de soportes a escala semi-industrial, con una longitud de hasta 1200 mm. Adecuación del porcentaje de porosidad y tamaño de poro requeridos para que la

deposición de las capas activas o membranas de lugar a los espesores y porosidad requeridos.

Fabricación de membranas cerámicas de microfiltración

- Estudio de la influencia de los diferentes aditivos orgánicos en la viscosidad y estabilidad de las suspensiones cerámicas, realizando para ello ensayos de decantación y medidas de potencial Z y tamaño de partícula.

- Deposición de las suspensiones sobre soportes comerciales empleando diferentes técnicas: dip coating y llenado. Estudio de los parámetros de proceso, como la velocidad y el tiempo de mantenimiento.

- Desarrollo de membranas no soportadas para el estudio de la sinterabilidad de cada material y caracterización del tamaño de poro y la porosidad de las capas.

- Estudio sistemático de la influencia de distintos parámetros como la formulación de la suspensión, las condiciones de aplicación de las capas, el empleo de capas intermedias y capas dobles, ó la longitud del soporte, en el aspecto superficial y espesor de las capas depositadas.

- Escalado semi-industrial y caracterización de las membranas de microfiltración depositadas sobre soportes comerciales y propios con longitud industrial, mediante SEM, porosimetría de Hg y ensayos de resistencia a la flexión.

Membranas cerámicas propias

- Estudio de la resistencia química de las membranas en condiciones ácidas y alcalinas extremas, verificando su resistencia mecánica y su tamaño de poro.

- Determinación de la permeabildiad de las membranas desarrolladas y comparación con membranas comerciales de características similares.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se va a exponer una visión general del mercado de membranas, tipología y clasificación, y en particular se va a situar al lector en el panorama de las membranas cerámicas. Se hará una revisión sobre sus características principales, sus propiedades, aplicaciones, métodos de obtención y técnicas de caracterización.

2.1 SITUACIÓN Y TENDENCIAS ACTUALES DE LAS MEMBRANAS INORGÁNICAS

En la actualidad, uno de los principales problemas medioambientales que afecta nuestra existencia es la creciente contaminación de las aguas. El medio ambiente y el desarrollo sostenible se han convertido en una prioridad para la sociedad actual, y uno de los puntos más delicados es el tratamiento de las aguas residuales. Aunque el 70% de la superficie terrestre está cubierta de agua, tan solo el 2,5% es dulce, y del total de agua dulce sólo el 1% está disponible para el consumo humano.

El incremento exponencial de la actividad humana en el ámbito industrial en estos últimos años ha provocado la creciente aparición de un número de contaminantes no biodegradables altamente nocivos para nuestra salud en las aguas residuales. Por esta razón, las autoridades competentes en materia de seguridad medioambiental establecen normas cada vez más restrictivas en cuanto a la concentración de los contaminantes tanto en las aguas residuales que se vierten en nuestro entorno, como en la calidad del consumo. Si a la creciente presión de la regulación en este ámbito sumamos la

escasez del agua y el incremento en la demanda de la misma, la aplicación de tratamientos alternativos como la tecnología de membranas emergen como metodologías imprescindibles en el actual tratamiento de aguas residuales.

Además de la necesidad de eliminar el alto contenido de contaminanates de las aguas industriales, también ha surgido un gran interés desde el propio ámbito industrial en el tratamiento de sus aguas con diferentes objetivos, como son la recuperación de reactivos o componentes tras los procesos de producción, la clarificación de sus productos o la separación de aguas aceitosas.

La necesidad de técnicas de separación para aplicaciones industriales en los últimos años, con bajo consumo energético y elevada selectividad ha aumentado considerablemente. Entre estas técnicas, la filtración con membranas sintéticas es una alternativa que ofrece buenos resultados ya que se trata de un proceso físico de separación en el que aplicando simplemente una fuerza en ambos lados de una membrana, se logra por diferencia de presión, concentración, etc, el enriquecimiento de uno o varios componentes en el fluido retenido por ésta. Por tanto, la tecnología de membranas resulta efectiva para la transformación de varios tipos de agua residual en un efluente de alta calidad adecuado para su vertido al medio ambiente o para ser reutilizado. Debido a ello, el comercio de membranas se ha convertido en un mercado en continuo crecimiento que genera millones de euros al año. Entre otras ventajas que muestra la tecnología de membranas destacan la facilidad de que sus operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, y que no precisa, generalmente, de la adición de productos químicos agresivos para el medio ambiente. En resumen, la tecnología de membranas aporta una facilidad como barrera excepcional en el flujo de componentes siendo posible además su complementariedad con algunos de los tratamientos como la fotocatálisis [1] y el tratamiento biológico [2].

Hoy en día, las principales inversiones con membranas se están realizando en procesos tales como [3, 4]:

- Separación de mezclas: líquidas, gaseosas, líquido-gas, líquido-sólido, gas-sólido.
- Reactores de membrana
- Generación de emulsiones, reducción de viscosidad de fluidos, etc.

Para su aplicación en un proceso de separación, las membranas deben cumplir una serie de requisitos: alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad térmica y química en condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, una larga vida útil y una relación coste/producción menor que otros procesos de separación [5].

Al comparar las membranas inorgánicas con las poliméricas, y teniendo en cuenta estas necesidades anteriormente comentadas, las poliméricas cumplen con la mayoría de los requisitos, por

lo que no es de extrañar que el comercio mundial de membranas lo dominen actualmente las membranas poliméricas (75% éstas últimas frente al 25% las inorgánicas) [6].

El uso de materiales inorgánicos es relativamente nuevo pero está expandiéndose rápidamente con un amplio rango de aplicaciones potenciales. Mucho del interés que existe en las membranas inorgánicas es debido a las ventajas que estos materiales ofrecen frente a los poliméricos. Se está realizando un esfuerzo importante en el desarrollo de membranas inorgánicas, ya que sus principales características las hacen aptas para trabajar en aquellas condiciones que las poliméricas no pueden actuar. De entre las ventajas que estos materiales ofrecen sobre los poliméricos se pueden mencionar: una alta resistencia química a muchas especies químicos incluyendo productos corrosivos (ácidos y bases), una gran tolerancia a un amplio rango de pH y temperaturas, así como una gran resistencia mecánica [7]. Especialmente importante es la posibilidad de esterilización repetida, lo cual hace a las membranas inorgánicas muy interesantes cuando se trata de sectores como el farmacéutico, biotecnológico ó alimentario. Del mismo modo, también presentan algunas limitaciones, como su fragilidad frente a esfuerzos de tracción, delaminación, dificultad para llevar a cabo su mecanizado y sus altos costes de fabricación y de instalación [8]. Aunque por otro lado, su alta inercia química permite llevar a cabo procesos de limpieza y regeneración, lo que produce una reducción significativa en sus costes debido a que es posible su reutilización (mayor vida operativa). Algunas de estas ventajas y desventajas se resumen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Ventajas y desventajas de las membranas inorgánicas.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Elevada selectividad: estrecha distribución del tamaño de poro	Difícil sellado a altas temperaturas
Estabilidad química frente a ácidos y bases	Fácil fractura
Estabilidad térmica	Necesidades especiales de configuración
Alta resistencia mecánica a altas presiones	Altas inversiones iniciales y de reposición
Fácil actividad electroquímica	
Bajo ensuciamiento	
Larga vida útil	

Mientras los costes de fabricación de las membranas inorgánicas son actualmente más elevados que el de las poliméricas, la mayor productividad y vida útil que estas poseen les confieren en general

un coste global de ciclo de vida superior que las poliméricas. Es por ello que el porcentaje de membranas inorgánicas ha crecido en los últimos años respecto a las poliméricas, como se muestra en la Figura 2-1.

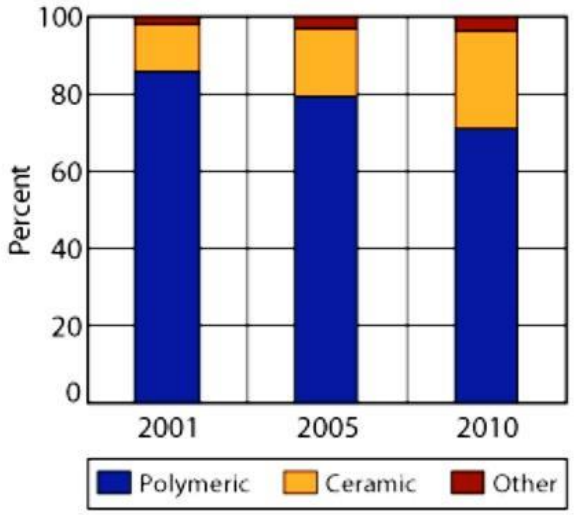


Figura 2-1. Situación del mercado de membranas.

Las membranas inorgánicas se pueden clasificar en función del material que las componen: cerámicas, metálicas, de carbón, vítreas y zeolíticas. Dentro del mercado mundial de membranas inorgánicas la mitad de las membranas comercializadas en el año 2002 [6] correspondió a membranas cerámicas, debido a sus aplicaciones en medios químicamente agresivos y en ambientes donde se emplean altas temperaturas y presiones. También en gran medida, son los procesos sol-gel los responsables del dominio de las membranas cerámicas, ya que gracias a ellos es posible obtener membranas de una amplia variedad de óxidos, con excelentes coeficientes de selectividad y con tamaños de poro inferiores a 1 nm.

Hay que destacar también el alto porcentaje de membranas metálicas comercializadas, especialmente las fabricadas en acero inoxidable, que suponen aproximadamente un 35% de las membranas inorgánicas. Las principales características de éstas son su durabilidad, capacidad de mecanizado y su facilidad de limpieza y regeneración [6, 9].

Las membranas de carbón, cuya síntesis se realiza mediante pirolisis [4] consiguiendo tamaños de poro inferiores a 2,5 nm, poseen aplicaciones muy interesantes en ambientes químicamente agresivos.

Las membranas vítreas son realmente membranas cerámicas, pero el porcentaje de unas y otras es muy distinto. El uso de membranas vítreas ha sido frenado debido a las interesantes características que las cerámicas actuales poseen. Existen sin embargo algunas aplicaciones para las membranas vítreas

en separación de gases y emulsiones de aceite [10, 11], con la limitación de que debido a su fragilidad no son aptas para cualquier medio [12]. Las membranas vítreas Vycor son las más conocidas y se preparan mediante el tratamiento térmico de la estructura vítrea de Na_2O-B_2O_3-SiO_2. Este proceso genera dos fases, una rica en Na_2O-B_2O_3 y la otra en SiO_2, generando una estructura porosa de poro medio aproximado de 4 μm de SiO_2 lixivando la primera de las fases con ácidos [4].

Desde hace ya varios años el desarrollo de membranas zeolíticas está creciendo y se está empleando mucho esfuerzo en ello, debido a que son estructuras porosas muy ordenadas y con estrechas distribuciones de poro [13]. Sin embargo, presentan algunas debilidades como bajos rendimientos debido a sus altos espesores [7] y una alta probabilidad de formación de defectos. Sus principales aplicaciones se centran en la separación de mezclas de gases [14, 15, 16, 17, 18, 19].

2.2 MEMBRANAS CERÁMICAS

A pesar de que es complejo dar una definición exacta de membrana cerámica, una definición general puede ser [20]: una barrera selectiva semipermeable entre dos fases, a través de las cuales y bajo la acción de una fuerza, normalmente una diferencia de presión o de concentración, tiene lugar un transporte. El término selectivo puede ser inherente a la membrana o a los procesos de membranas. La definición anterior no aporta información alguna sobre la estructura de la membrana ni sobre su función. Aunque el marco físico en que se esboza es macroscópico, el proceso de separación que involucra debe considerarse a nivel microscópico. Así mismo, las membranas pueden ser finas o gruesas, naturales o sintéticas, simétricas o asimétricas; vale la pena entonces detenerse en las diferentes clasificaciones que encierran las membranas para avanzar en la comprensión conceptual de las mismas.

Con el objetivo de situar en un contexto general el objeto de estudio de la presente tesis, en la Figura 2-2 y la Figura 2-3 se muestra una clasificación general de las membranas en la que se esbozan dos de los criterios más comunes: naturaleza y estructura [21].

Como se ha comentado en el apartado anterior, Situación y tendencias actuales de las membranas inorgánicas, las membranas cerámicas son las que han provocado el empuje en el mercado de las membranas inorgánicas en los últimos años, debido a sus aplicaciones en entornos químicamente agresivos, a altas temperaturas y presiones, y también porque el precio de fabricación, aunque es más alto que el de las poliméricas, resulta económico para su uso durante periodos de tiempo largos [7]. En cuanto a la naturaleza de las membranas, la tesis se va a centrar en el estudio y desarrollo de las membranas cerámicas.

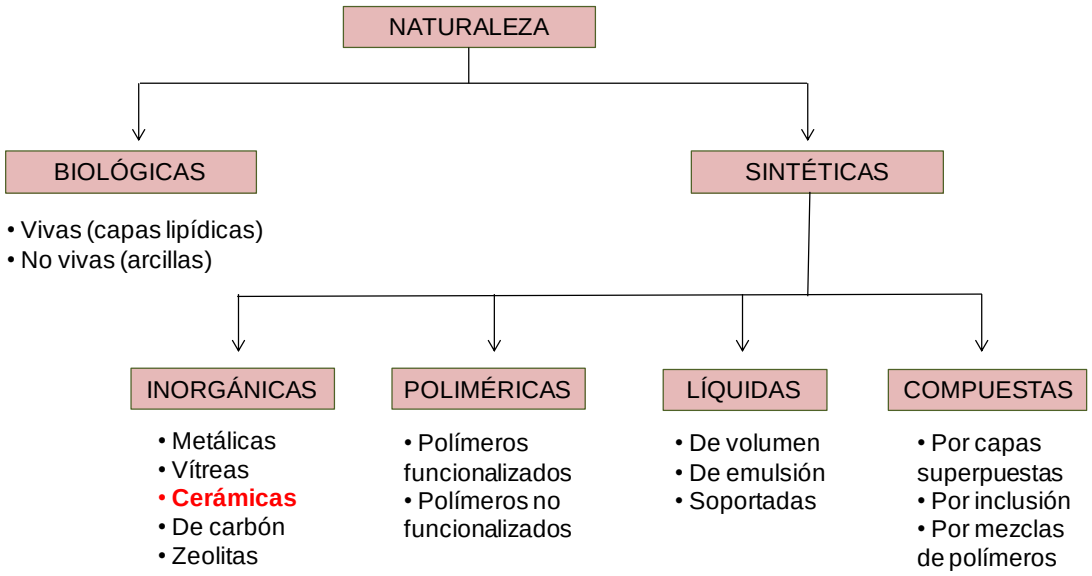


Figura 2-2. Clasificación de las membranas por su naturaleza.

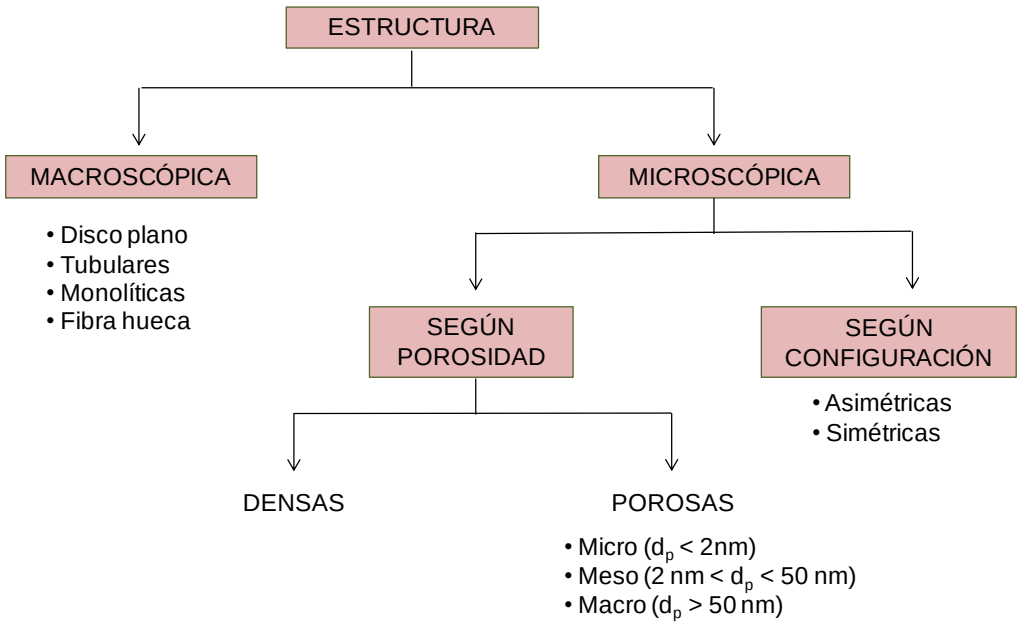


Figura 2-3. Clasificación de las membranas por su estructura.

2.2.1 TIPOS DE MEMBRANAS CERÁMICAS

Dividiremos este apartado en función de su geometría y estructura microscópica.

2.2.1.1 Configuración geométrica

En cuanto a la estructura macroscópica, las membranas cerámicas se pueden clasificar según su configuración geométrica. Actualmente las membranas cerámicas se comercializan en varias configuraciones: con forma de disco plano, forma tubular, estructura monolítica y fibra hueca. Los monolitos multicanal, y entre ellos las estructuras de nido de abeja (honeycomb), pueden considerarse una variación de la estructura tubular; así como también las fibras huecas, que son básicamente tubos delgados y capilares [6].

La configuración dominante en la gran mayoría de los procesos con membranas cerámicas es la tubular. La configuración en disco plano se usa solamente para procesos de baja presión en fase líquida y gas [22].

2.2.1.1.1 Disco plano

En vista de la necesidad que tienen las membranas actuales de poseer un área superficial filtrante lo mayor posible, el uso de la configuración de disco plano ha disminuido a favor de las tubulares; sin embargo, su utilización está bastante generalizada y existen muchas membranas cerámicas que se comercializan con esta forma. Ejemplo de ésto son las membranas Anodisc [6], comercializadas por Whatman, que consisten en discos de alumina utilizados para procesos de microfiltración como pueden ser la separación de emulsiones de aceite en agua, en donde se utilizan estructuras asimétricas que tienen un soporte de 0,2 μm de tamaño de poro. También los microfiltros fabricados por Osmonics, que son utilizados comúnmente para aplicaciones médicas [6].

Una muestra de las aplicaciones del material cerámico como elemento idóneo para la obtención de filtros lo podemos observar en los discos de Kerafil, los cuales son capaces de operar a temperaturas superiores a 800 °C y elevadas presiones [6].

El tipo de filtrado que se produce en membranas de disco plano es una filtración lineal o directa (Figura 2-4), el cual es adecuado solo para suspensiones con un bajo contenido en sólidos. El producto se hace pasar frontalmente por un filtro y las direcciones de flujo y del campo de fuerzas (vectorial) coinciden. La restricción al flujo se incrementa conforme aumenta la deposición de sustancia (cake) sobre la superficie filtrante de la membrana.

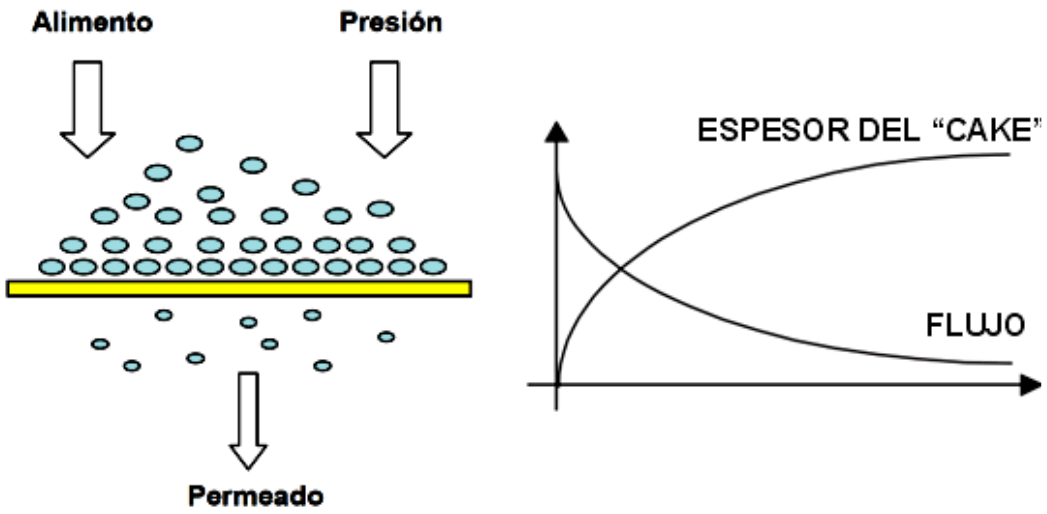


Figura 2-4. Flujo lineal en una membrana de disco plano.

2.2.1.1.2 Tubulares

Aparte de poseer un área superficial mayor que las membranas planas, el incremento en el empleo de esta configuración es también debido a que ofrecen un buen compromiso entre resistencia a la presión y adaptabilidad a procesos continuos de flujo transversal, denominado crossflow. Actualmente hay una preferencia al trabajo en procesos continuos en régimen de flujo transversal en lugar de flujo directo, con el objeto de evitar rápidas obstrucciones de los poros de las membranas [23].

Las membranas tubulares son menos propensas a ensuciarse que membranas en otras configuraciones, debido a que el flujo es paralelo a la superficie de la membrana y arrastra en cierta medida el material depositado, produciéndose así una limpieza mecánica de la superficie filtrante. En la Figura 2-5 se muestran diferentes geometrías de membranas tubulares cerámicas.

Actualmente en prácticamente todos los trabajos de investigación en este campo se usan únicamente estructuras tubulares, como por ejemplo el uso de configuraciones multicapa para las separación de gases, donde se produce una reducción progresiva del tamaño de poro, desde la capa filtrante hasta el soporte, y se pueden utilizar tanto para la recuperación de hidrógeno, como para la separación de gases como CO_2 y CH_4 [24]. Otros estudios donde se emplean estructuras tubulares son las separaciones líquidas de emulsiones, o en la industria alimentaria. En reactores catalíticos la geometría dominante es la tubular (estructuras abiertas, cerradas, fibras huecas, monolitos multicanal) aunque aún pueden encontrarse casos donde se utiliza la configuración de disco plano [25].



Figura 2-5. Diferentes tipos de geometrías de membrana tubulares encontradas en el mercado de las membranas cerámicas.

En la Figura 2-6 y la Figura 2-7 se muestran dos esquemas de un sistema multicanal que trabaja en régimen de flujo transversal. De este tipo son las membranas Membralox® de U.S. Filter/CMP, una de las compañías más importantes en este campo. Estos sistemas consisten en membranas que contienen una capa activa de ɣ-Al_2O_3 de un espesor de 5 μm, un tamaño de poro de 5 nm y una porosidad del 50%, depositadas sobre 2 capas de α- Al_2O_3 y un soporte también de α- Al_2O_3 [6, 26].

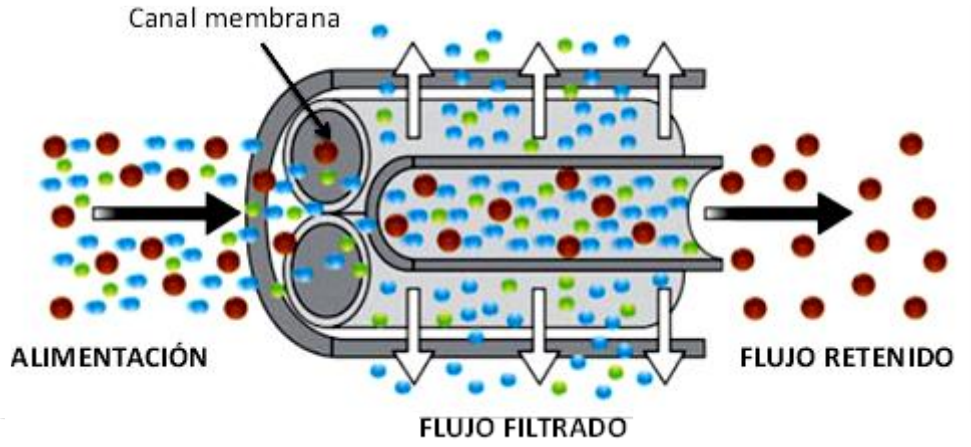


Figura 2-6. Esquema de funcionamiento de una membrana multicanal Membralox®.

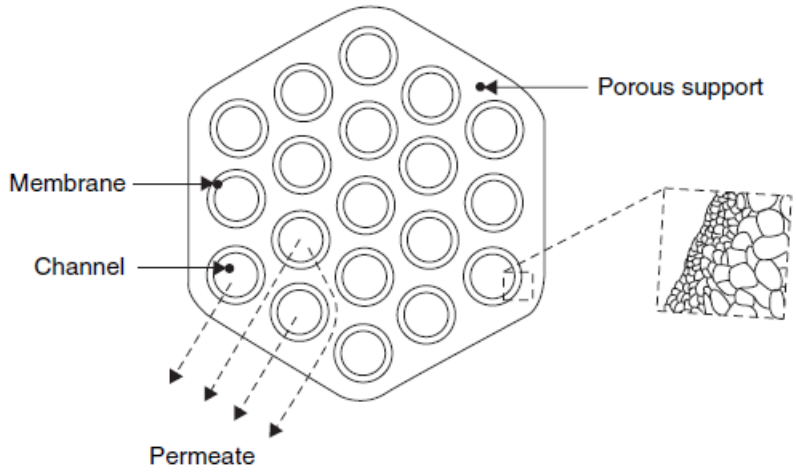


Figura 2-7. Sección transversal de una membrana monolítica multicanal [27].

Los procesos industriales utilizan módulos consistentes en varias membranas tubulares montadas en paralelo, consiguiendo de este modo una elevada superficie y eficiencia filtrante en cada módulo.



Figura 2-8. Esquema de un módulo que consta de membranas cerámicas en paralelo.

2.2.1.1.3 Monolíticas

Los monolitos multicanal surgieron debido a la competencia que existe entre membranas cerámicas y poliméricas en el mercado mundial.

Uno de los problemas que se encontraron en la primera generación de membranas tubulares cerámicas, respecto a las membranas poliméricas, fue que requerían de una alta energía para bombear un fluido a través de el, y además, poseían una baja relación superficie/volumen. Este problema se ha subsanado en gran parte gracias a una segunda generación de membranas cerámicas que ha aparecido

en los últimos años, la cual presenta una estructura monolítica con relaciones mucho más elevadas de superficie/volumen, manteniendo las propiedades intrínsecas de las membranas [23].

Estas estructuras consisten en geometrías tubulares de grandes diámetros y que albergan un gran número de canales en los que se encuentran depositadas diferentes capas cerámicas y la capa activa. Estas estructuras son capaces de contener un gran número de canales debido a las finas paredes que los separan, y que a pesar de su delgadez mantienen la resistencia mecánica necesaria para no romperse durante su funcionamiento a elevadas presiones.

La compañía Corning comercializa sistemas de membranas consistentes en estructuras nidos de abeja o honeycomb de cordierita-mullita para filtración en medio líquido. Estas estructuras presentan la característica de que proporcionan altos flujos de permeado sin observarse grandes pérdidas de presión.

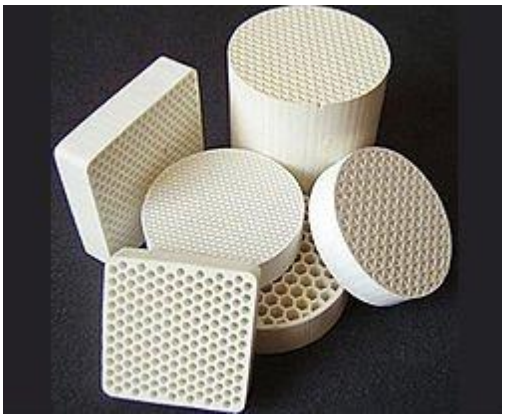


Figura 2-9. Estructura de diferentes membranas monolíticas.

2.2.1.1.4 Fibra hueca

Las membranas de fibra hueca son estructuras tubulares con 0,1-1,0 mm de diámetro externo y 50 μm de diámetro interno, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las denominadas membranas tubulares. La mayoría de ellas son de tipo anisótropo, donde la estructura responsable de la separación se dispone en la superficie externa o interna de la fibra.

Las membranas de fibra hueca se disponen en módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de disco plano y de membranas tubulares, permitiendo separaciones más eficientes. Los módulos de membranas tipo fibra hueca son estructuras semejantes a los intercambiadores de calor multitubulares, donde pueden alojarse entre 500 y 2000 membranas de fibra hueca. Básicamente existen dos configuraciones, atendiendo a que la alimentación circule por el interior o el exterior de las fibras.

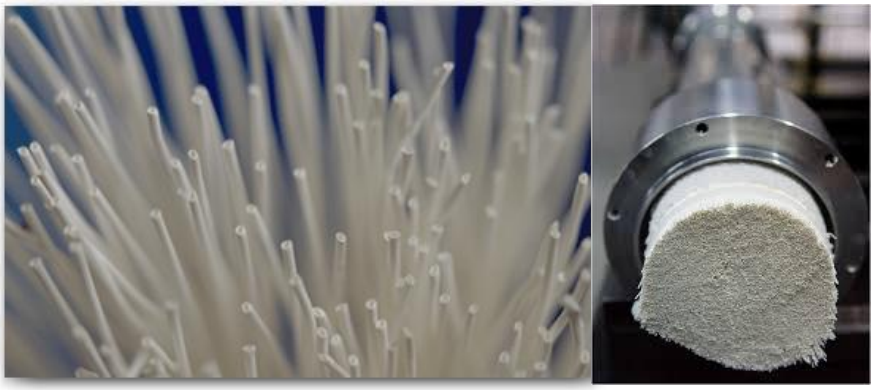


Figura 2-10. Membranas de fibra hueca.

2.2.1.2 Estructura microscópica

En cuanto a la estructura microscópica de las membranas cerámicas podemos clasificarlas en porosas y densas. Para una membrana cerámica porosa, la permeabilidad y el factor de separación, dos de los factores más importantes en una membrana, están principalmente gobernados por el espesor, el tamaño de poro y la porosidad de ésta. Sin embargo, en una membrana cerámica densa el principio para la separación y permeabilidad es más complejo. En una membrana porosa, sus aplicaciones y mecanismos de separación corresponden al tamaño de poro de la membrana (Tabla 2-2).

Tabla 2-2. Categorías de las membranas cerámicas (clasificación IUPAC) [28].

Tipo	Tamaño de poro (nm)	Mecanismo de separación	Aplicaciones
Macroporosa	>50	Separación física	MF, UF
Mesoporosa	2-50	Difusión Knudsen	MF, UF, Separación de gases
Microporosa	<2	Difusión microporosa	Separación de gases
Densa	-	Difusión	Separación de gases, reacción

Según la configuración microscópica (distribución de la porosidad), las membranas se clasifican en simétricas y asimétricas. Las simétricas ofrecen las mismas propiedades en el lado del permeado y del líquido a filtrar, mientras que las asimétricas presentan una capa activa en contacto con el líquido a filtrar. La capa activa es la responsable de las funciones principales de la membrana.

La secuencia de pasos que hay que seguir para obtener una membrana cerámica porosa, depende del tamaño de poro que ésta va a poseer (Tabla 2-2). A modo de ejemplo, para la obtención de una membrana mesoporosa, hay que tener en cuenta diferentes factores. Cualquier fluido que atraviése la membrana va a sufrir una alta pérdida de presión debido al tamaño de poro de ésta. Esto hace que se tienda a obtener membranas con unos espesores lo más delgados posibles para evitar esta pérdida de presión. El problema que acarrea la reducción del espesor de la membrana es que, debido a su delgadez, ésta tendrá una menor resistencia mecánica. Debido a esto, siempre se procede a la deposición de la membrana sobre un soporte cerámico macroporoso, para que éste proporcione al conjunto la resistencia mecánica. Este conjunto de argumentos justifican el uso de membranas asimétricas para la deposición de membranas cerámicas [4, 29].

Por tanto, las membranas cerámicas son materiales asimétricos y porosos formados por un soporte macroporoso seguido de una o varias capas delgadas sucesivas depositadas sobre él[4, 13].

La estructura de las membranas asimétricas consta siempre de un soporte poroso que posee el tamaño de poro más grande de la estructura (1-10 μm), espesores del orden de milímetros, y cuya función principal es la de proporcionar al conjunto resistencia mecánica. El soporte puede obtenerse por extrusión, prensado o colaje.

Sobre el soporte suele depositarse una capa intermedia o activa con un tamaño de poro menor que el del soporte (50-500 nm) y espesor más fino (10-100 μm), cuyo principal objetivo es el de minimizar la rugosidad superficial y defectos inherentes del soporte. Esta capa proporciona una superficie más lisa y con pocos defectos para asegurar una buena deposición y adherencia de la última capa. Por otro lado, esta capa también puede ser la capa activa o membrana propiamente dicha si el tamaño de poro deseado es mayor a 50 nm. Los métodos más comunes para la deposición de capas son la inmersión (dip coating) y el colaje.

Por último, se deposita la membrana propiamente dicha controlando exhaustivamente el tamaño de poro (1-50 nm), ya que éste es el que va a determinar lo que va a atravesar la membrana y lo que va a retener. Los espesores de esta última capa están por debajo de 10 μm. Para disminuir aún más el tamaño de poro y/o introducir modificaciones en la membrana, se puede hacer mediante adsorción o precipitación de componentes procedentes de un medio gaseoso o líquido, seguido de un tratamiento térmico [22].

Una membrana cerámica basada en este sistema multicapa puede comprender incluso más de 5 capas. Un esquema de una membrana multicapa se muestra en la Figura 2-11. En la siguiente figura (Figura 2-12) se representa la estructura multicapa de una membrana tubular, donde la zona ampliada pone de manifiesto la estructura del material.

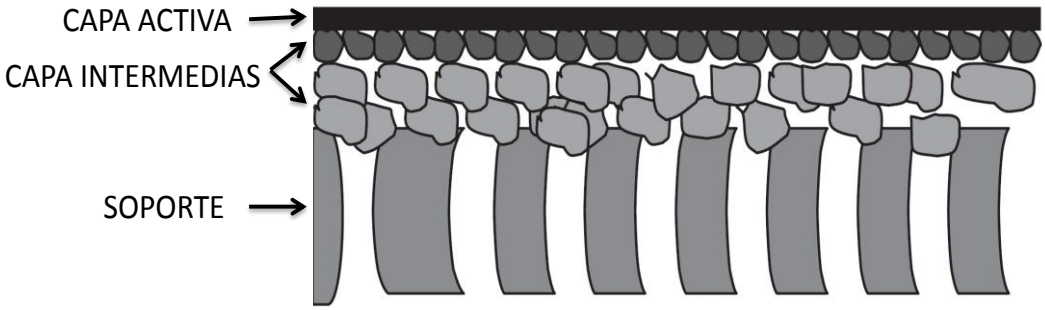


Figura 2-11. Esquema de una membrana cerámica asimétrica multicapa.

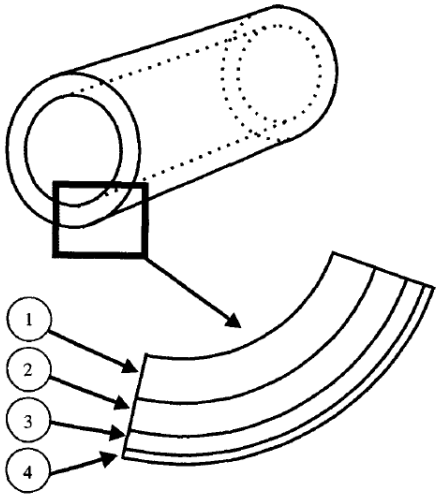


Figura 2-12. Membrana asimétrica tubular multicapa.

La estructura multicapa sería la típica de un sistema cerámico de membranas, pero se pueden añadir variaciones como la deposición directa de la membrana sobre el soporte sin depositar una capa intermedia entre ambos. Existen soportes con una microestructura que presenta un gradiente de porosidad a fin de evitar la deposición de esta capa antes de depositar la capa activa o membrana [30].

Como ejemplo se muestran en la Figura 2-13 las características porosas de una membrana de alúmina de cuatro capas. Se puede observar que los tamaños de poro de las capa superior de separación, las capas intermedias y el soporte inferior están en el rango de 6 nm (mesoporoso), 0,2-0,7 μm y 10 μm respectivamente.

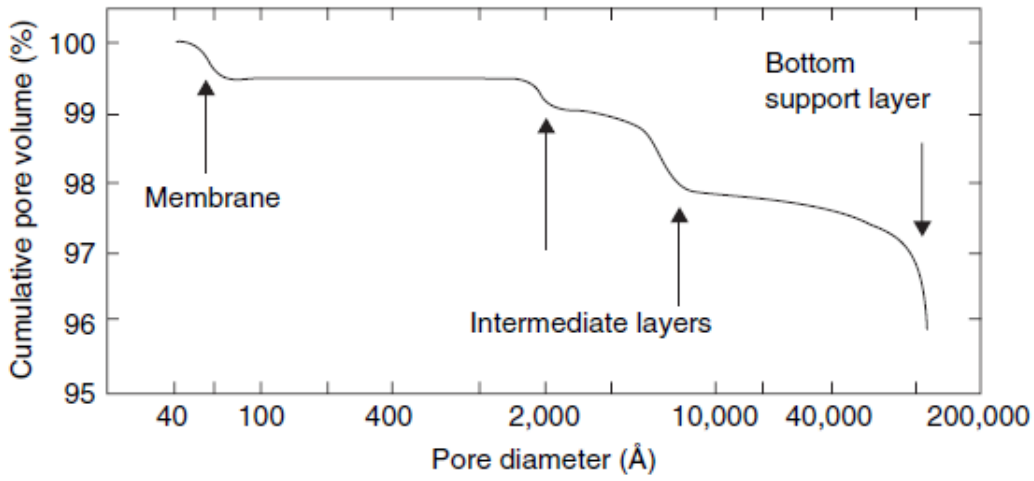


Figura 2-13. Distribución de tamaño de poro de una membrana de 4 capas de alúmina [27].

2.2.2 PROPIEDADES

Las ventajas que supone el uso de un material cerámico en procesos de separación están relacionadas con las propiedades inherentes de estas membranas, como son:

1. Estabilidad química en entornos químicamente agresivos.
2. Estabilidad térmica a elevadas temperaturas.
3. Alta resistencia mecánica en procesos a altas presiones.
4. Resistencia a procesos de esterilización.
5. Alta resistencia a la abrasión.
6. Resistencia al ataque de microorganismos.
7. Posibilidad de regeneración parcial o total; es decir, larga vida útil.
8. Precios rentables de fabricación para usos durante largos periodos de tiempo [7].

2.2.3 FUNCIONAMIENTO Y PROCESOS

El término *operación de membrana* es más adecuado que la palabra *proceso*, ya que en general se supone que el segundo se define a través de dos o más operaciones. Una operación de membrana puede definirse como aquella en la que una corriente de alimentación o alimento se divide en dos: un permeado (flujo filtrado), que contiene el material que ha pasado a través de la membrana, y un concentrado (flujo retenido), en el que se recogen todas las especies que no lo atraviesan (Figura 2-6).

Las operaciones de membrana pueden utilizarse para concentrar o purificar una solución o una suspensión (solvente-soluto, separación de líquidos o de partículas) y para fraccionar una mezcla.

Los procesos de membrana que se aplican con mayor frecuencia al tratamiento del agua potable y de las aguas residuales se pueden clasificar por el tipo de membrana usada y son:

- Microfiltración (MF)
- Ultrafiltración (UF)
- Nanofiltración (NF)
- Ósmosis Inversa (OI)

Estos cuatro procesos están bien establecidos y el mercado está servido de numerosas compañías con experiencia en este ámbito. Las membranas con tamaños de poro mayor que 10 µm se denominan filtros (filtración convencional). Otros procesos como la electrodiálisis, las diálisis y la destilación de membranas son llevados a cabo también en fase líquida, pero las membranas cerámicas porosas no han sido aplicadas todavía a estos tipos de procesos de separación.

El transporte de sustancia a través de una membrana sólo es posible bajo la acción de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación. Entre las diferentes fuerzas motrices posibles destacan los gradientes de presión (ΔP), concentración (ΔC), temperatura (ΔT), y potencial eléctrico (ΔV).

En la Tabla 2-3 [20] se muestran los procesos de membrana en fase líquida, cuya fuerza impulsora es en todos los casos la presión, clasificados según tamaño de poro. En el caso de la microfiltración, a pesar de que el intervalo de presiones de trabajo es muy bajo (0,1 – 2 bar), se obtienen altos valores de permeabilidad al agua (>50 L/m^{2}hbar), mientras que para las membranas de ultrafiltración las permeabilidades oscilan entre 10 y 50 L/m^{2}hbar$^-$ con presiones entre 1 y 5 bar.

Tabla 2-3. Procesos de membrana en fase líquida.

Proceso de membrana	Tamaño de poro	Rango de presión (bar)	Rango de flujo (l/m²hbar)
Microfiltración	0,1-10 µm	0,1 - 2,0	> 50
Ultrafiltración	10-100 nm	1,0 - 5,0	10 - 50
Nanofiltración	1-10 nm	5,0 - 20	1,4 - 12
Ósmosis inversa	< 1 nm	10 - 100	0,05 - 1,4

En la Figura 2-14 se muestra el tamaño relativo de los diferentes solutos eliminados por cada una de las clases de membranas de separación en fase líquida. Las membranas de microfiltración filtran partículas coloidales y bacterias de 0,1 a 10 µm de diámetro. Las membranas de ultrafiltración pueden ser usadas para filtrar macromoléculas disueltas en disoluciones, como las proteínas.

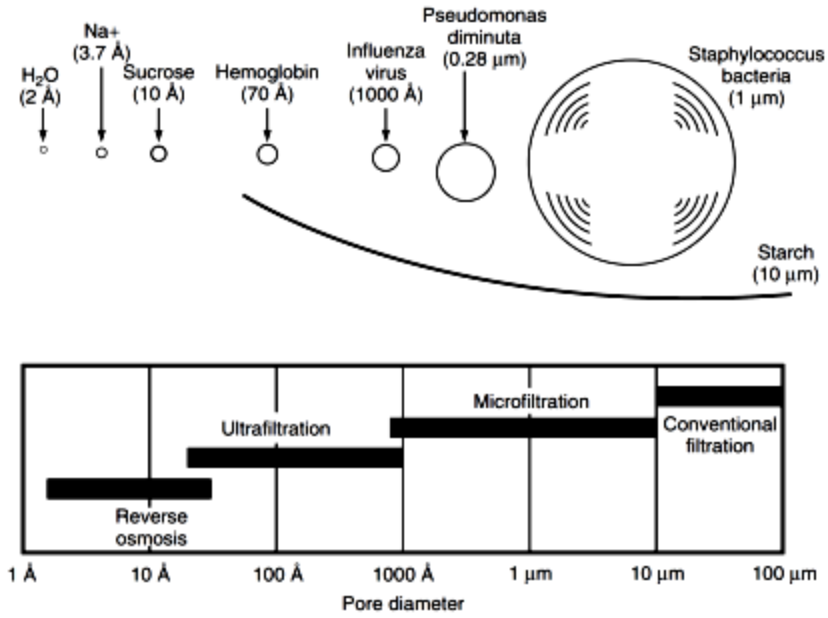


Figura 2-14. Rango de aplicación de los procesos de separación de membranas impulsados por la presión.

2.2.3.1 Microfiltración y ultrafiltración

El principio básico de la microfiltración y la ultrafiltración es la separación física. Es el tamaño de poro de la membrana lo que determina hasta qué punto son eliminados los solutos de interés. Las sustancias que poseen un tamaño menor que las dimensiones de los poros de la membrana son retenidas totalmente. La diferencia principal entre ambas, radica en el tamaño de partícula que separan; las membranas de microfiltración tienen un tamaño de poro de más de 0,1 μm y las de UF entre 10 y 100 nm.

En procesos de microfiltración, el flujo viscoso (flujo de Poiseuille) tiene lugar bajo la influencia de un gradiente de presión. A la hora de atravesar la membrana las moléculas chocan unas con otras, ejerciendo una fuerza de rozamiento entre ellas. Como consecuencia, todas las moléculas pasan a través de los poros con una velocidad media de penetración independiente de su tamaño, forma y masa. Por lo tanto, el transporte a través de membranas microporosas es no selectivo cuando tenemos sustancias con tamaños moleculares.

El proceso se denomina ultrafiltración cuando tenemos tamaños de poro de varios nanómetros y moléculas grandes, como polímeros, que pueden ser retenidos de una solución.

En el tratamiento de aguas, la UF puede definirse como una operación de clarificación y desinfección por membrana. Las membranas empleadas en la UF son porosas y permiten solo el

rechazo de solutos gruesos (macromoléculas), todo tipo de microorganismos como virus y bacterias y otros tipos de partículas. Debido a que los solutos de bajo peso molecular no son retenidos por la UF, la contrapresión osmótica puede ser despreciada, y la presión de trabajo se mantiene baja (0,5-7 bar).

El diámetro de paso de poro necesario para considerarse en el rango de UF es variable, oscilando entre las 0,01 y 0,1 µm. No obstante, esta caracterización no es muy precisa cuando se trata de filtrar moléculas de muy diversa forma y dimensiones.

Así, una molécula de forma bacilar puede atravesar perpendicularmente un poro de 0,01 µm, movimiento que una molécula mucho menor pero perfectamente esférica, no puede hacer.

La separación también tiene lugar por impedimento estérico a la entrada del poro y por la resistencia de rozamiento dentro de los poros; ambos efectos aumentan al aumentar la relación diámetro molecular/diámetro de poro [31].

2.2.3.2 Nanofiltración

La operación de nanofiltración consiste en un proceso de filtración por membranas operadas bajo presión en un intervalo entre 5 y 20 bar, en la que solutos de bajo peso molecular son retenidos. Las sales monovalentes, en cambio son débilmente rechazadas a través de la membrana con el filtrado. Esto provee un rango de selectividad entre las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa, permitiendo simultáneamente concentrar y separar solutos orgánicos. En algunas aplicaciones, su selectividad entre moléculas de tamaños similares es la clave del éxito de este tipo de proceso. La aparición de estas membranas es relativamente reciente, data de la década de los setenta, y se obtuvieron a partir de modificaciones de membranas de ósmosis inversa, en donde se pretendía conseguir mayores niveles de flujo. La nanofiltración es un proceso que combina una alta permeabilidad al agua (1,4 -12 L/m^2hbar) con una gran retención de solutos orgánicos de peso molecular cercano a los 200 g mol^{-1}, lo cual se traduce en un gran ahorro energético.

2.2.3.3 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un procedimiento que garantiza el tratamiento desalinizador físico, químico y bacteriológico del agua. Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica presentando valores de permeabilidad al agua bajos (0,05 – 1,4 L/m^2hbar). En estas membranas el rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución-difusión a través de la membrana.

A modo de resumen, una membrana de nanofiltración retiene solutos que la ultrafiltración pasaría, y deja pasar sales que la ósmosis inversa retendría (Figura 2-15).

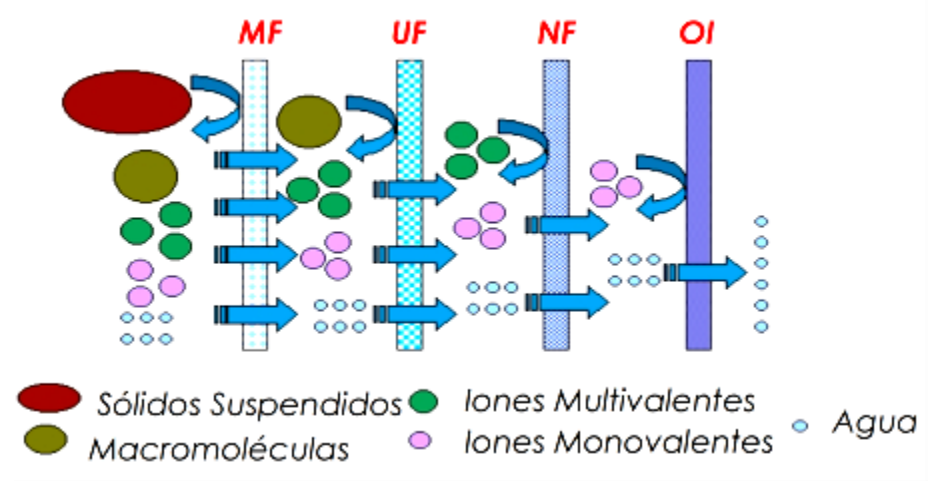


Figura 2-15. Representación de los niveles de rechazo según las especies involucradas.

2.2.3.4 Procesos de transporte y separación en fase líquida

Independientemente del tipo de membrana usada (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, etc) para la separación en fase líquida, se distinguen tres clases de fenómenos en cuanto al transporte del solvente y soluto [23]:

- *Polarización por concentración*: se produce en la superficie de la membrana.
- *Transporte interno de masa*: se produce dentro de la estructura de la membrana.
- *Obstrucciones*: Se produce en las intercaras de la membrana al depositarse el material, ya sea superficialmente o en el seno de la membrana.

2.2.3.4.1 Polarización por concentración

El primero de los fenómenos, polarización por concentración, se genera cuando comienza el proceso de separación. Cuando esto sucede aparece un gradiente de concentración cerca de la superficie de la membrana, debido al proceso de retención del material [23]. Al aumentar la corriente de flujo que atraviesa la membrana, este fenómeno se hace más significativo lo que produce una reducción de la permeabilidad de ésta y una menor selectividad en las separaciones [31].

2.2.3.4.2 Transporte interno de masa

Dentro del transporte interno de masa, el modelo de transporte que mejor se ajusta a una membrana cerámica, es aquel que la considera como una estructura heterogénea a través de cuyos poros fluyen el solvente y el soluto. El principal propósito de una ecuación de transporte a través de membranas es la predicción real del comportamiento de la membrana. Partiendo de la hipótesis de Maxwell y Stefan [32], se asume que en el flujo constante las fuerzas termodinámicas que actúan sobre el soluto o el solvente son contrapesadas por las fuerzas de fricción debido a otras especies, de

tal forma que, al menos localmente, el sistema no debería estar muy lejos del equilibrio. Se puede llegar así a dos ecuaciones sencillas (Ec. 2-1 y Ec. 2-2), suponiendo que no existen efectos de carga superficial de los solutos (neutros), y que las concentraciones de éstos son muy bajas. Este modelo fue descrito por Kedem y Katchalsky [33].

$$J_V = L_V(\Delta P - \sigma\Delta_w) \qquad \textit{Ec. 2-1}$$

$$J_S = C_{s,av}(1-\sigma)J_F + C_{s,aw}\omega\Delta\pi_w \qquad \textit{Ec. 2-2}$$

donde J_V es el volumen del flujo total, L_V la permeabilidad de la fase líquida, ΔP la presión transmembrana (diferencia de presión entre el lado de alimentación y el lado del permeado), σ el coeficiente de acoplamiento, el cual mide la selectividad del elemento a filtrar, $\Delta \cdot \pi_w$ la diferencia de presión osmótica a través de la membrana, J_S es el volumen molar de soluto, $C_{s,av} = \Delta C_S/\Delta lnC_S$ es la medida logarítmica de las concentraciones del soluto a través de la membrana, y ω es la permeabilidad del soluto a un volumen de flujo cero. Esta teoría se conoce como el "Modelo de la termodinámica de los procesos reversibles".

En estas ecuaciones, los coeficientes relacionados con el sistema deben ser determinados experimentalmente y dependen de la concentración y composición. Como consecuencia es problemático encontrar correlaciones empíricas para la predicción de dichos coeficientes [31].

Existen otras teorías que explican los modelos de transporte en estado líquido. En uno de ellas se asume que el flujo que atraviesa la membrana corresponde a un transporte tipo flujo viscoso, asumiendo el poro cilíndrico. En este caso el flujo se podría describir sencillamente mediante la ecuación de Hagen – Poiseuille (Ec. 2-3)[34].

$$J_V = \frac{\varepsilon r_p^2 \Delta P}{8\eta\tau L} \qquad \textit{Ec. 2-3}$$

En el caso de membranas cerámicas, donde es común que exista una estructura asimétrica, el transporte a través de ella no se puede describir mediante la ecuación Ec. 2-3 ya que en ella se suponen poros paralelos entre sí. La ecuación Ec. 2-4 describe mejor el flujo a través de este tipo de membranas. Se denomina la ecuación de Kozeny – Carman, donde se admite la posibilidad de interpretación de las diferentes capas [23].

$$J_{KC} = \frac{\varepsilon^3 \Delta P}{\mathrm{KL\eta S_i^2 (1-\varepsilon)^2}} \qquad \textit{Ec. 2-4}$$

donde K es la constante de Kozeny – Carman, que tiene en cuenta el factor de forma y la tortuosidad del material [35, 36] y S_i la superficie interna por unidad de volumen de la membrana.

2.2.3.4.3 Obstrucciones

Cuando en un proceso de separación a través de membranas se retiene cualquier tipo de sustancia, se observa al principio una disminución rápida del flujo. Con el tiempo alcanza un nivel mucho más bajo, llegando a una mayor retención de los solutos que se desean separar [23], lo que corresponde a un fenómeno de obstrucción. A priori se podría pensar que este fenómeno es parecido al de polarización por concentración, sin embargo, éste último depende de las condiciones hidrodinámicas y es independiente de las propiedades físicas de la membrana. La obstrucción conduce a un cambio en el comportamiento de la membrana y es el acoplamiento del material depositado con la membrana a través de un paso intermedio que es la polarización por concentración.

La obstrucción es un problema común en casi todos los procesos de separación de fase líquida. Además, no existe una solución real para este problema. Unas condiciones de trabajo adecuadas, aplicación de golpes de presión a contracorriente y establecer unos flujos de corriente razonables puede, sin embargo, servir de ayuda. También se utilizan limpiezas con ácidos y bases, siempre teniendo en cuenta que estos productos no ataquen a la membrana [37].

2.2.4 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

En este apartado se van exponer los métodos para la preparación de membranas cerámicas.

En general, la preparación de membranas cerámicas conlleva varios pasos:

1. Formación de pastas suspensiones.
2. Empaquetamiento de las partículas de las suspensiones en un “precursor de la membrana o membrana en verde” con una forma determinada, ya sea plana, monolítica o tubular.
3. Consolidación del “precursor de la membrana o membrana en verde” mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas.

En la Tabla 2-4 se resumen los procesos de preparación que existen para membranas cerámicas porosas.

Tabla 2-4. Procesos de obtención de membranas cerámicas [8].

Proceso	Material	Tamaño de poro (nm)
Sinterización de polvos	$\alpha - Al_2O_3$, ZrO_2, TiO_2	>50
Sol-gel	SiO_2, γ - Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2	1-50
Deposición química en fase vapor	SiO_2	< 1
Tratamiento hidrotermal	Zeolita	< 1
Oxidación anódica	Al_2O_3 (amorfa)	~ 10
Lixiviación	SiO_2	~ 4

En los métodos donde se utiliza sinterización de polvos para la obtención de membranas se pueden obtener soportes, capas intermedias y membranas en distintas configuraciones, y usando técnicas como la extrusión, el prensado, el colaje en cinta, dip coating o spin coating.

A partir de procesos sol-gel se pueden obtener membranas porosas de un gran número de óxidos metálicos. Estas membranas se depositan sobre otras con tamaño de poro superior y, posteriormente, se dejan gelificar y secar. Los tamaños de poro que se obtienen se pueden controlar por el tamaño de las partículas que forman el sol y por la temperatura de cocción [38].

En la técnica de deposición química en fase vapor se pone en contacto una membrana cerámica con agentes en fase vapor [13, 39, 40]. Éstos llenan los poros de la membrana y reaccionan para formar un sólido que se deposita en las paredes del poro y reduce su tamaño ya que lo obstruye total o parcialmente. En ambos casos es necesario modificar posteriormente el tamaño de poro para minimizar la resistencia de la membrana al paso del flujo. Sin embargo, este paso se puede evitar realizando la técnica en condiciones donde la velocidad del paso vapor-sólido sea mucho más rápida que la velocidad de difusión del vapor en los poros [41]. La deposición química en fase vapor de alcóxidos de metales como el tetraetoxisilano, es un proceso que ha sido muy utilizado para la obtención de membranas microporosas empleadas generalmente para la separación de hidrógeno [8].

Las membranas zeolíticas se preparan por crecimiento hidrotermal. Este proceso consiste en la síntesis de una membrana de zeolita sobre un soporte poroso a partir de un gel que suele estar compuesto por agua, sílice amorfa, una fuente de átomos diferentes al Si y estructuras orgánicas, llamadas “templates”. Introduciendo el gel en un autoclave se produce la síntesis de la zeolita [18]. El tamaño de poro de estas membranas se determina básicamente por los tamaños de poros cristalinos y se pueden obtener menores que 1 nm [13, 42, 43].

2.2.4.1 Sinterización de polvos

La técnica de sinterización de polvos vía cerámica tradicional se emplea principalmente para la obtención de soportes, capas intermedias y capas activas o membranas dentro del rango de la microfiltración y la ultrafiltración, debido a que el tamaño de poro mínimo que se puede obtener mediante la sinterización de polvos es de aproximadamente 0,05 μm.

La sinterización de polvos consiste en la adecuación de los polvos cerámicos seguida de un proceso de conformado o deposición, secado y sinterización.

Los factores que determinan la estructura final del producto son el tamaño de grano y los aditivos añadidos. Según la función que desempeñen, los aditivos pueden clasificarse como:

- *Defloculantes o dispersantes*: evitan la formación de aglomerados y estabilizan la suspensión adsorbiéndose sobre las partículas. Atendiendo a su naturaleza existen dos tipos de defloculantes: los que estabilizan las suspensiones por impedimento estérico y están formados por cadenas poliméricas de gran peso molecular, y aquellos que estabilizan por acción de la repulsión electrostática formando una capa eléctrica alrededor de las partículas. Hay aditivos que utilizan ambos factores para la estabilización [44].
- *Plastificantes*: aumentan la capacidad de deformación de los materiales después de su conformado, formando una red plástica entre las partículas [45].
- *Ligantes*: confieren resistencia mecánica al material en verde formando puentes orgánicos entre las partículas. Los más utilizados en el procesamiento cerámico son grupos hidroxilo, lo que hace que se puedan utilizar en medios acuosos.
- *Lubricantes*: favorecen el deslizamiento entre partículas. Estos aditivos son muy importantes en el caso de la extrusión.

En cuanto al proceso de sinterización del material cerámico, éste está compuesto por tres etapas principales incluyendo la presinterización, la termólisis y la sinterización final, que se van a describir a continuación.

En la etapa de presinterizado, el material cambia debido a procesos como la vaporización del agua químicamente combinada desde la superficie de las partículas o formada entre las fases inorgánicas que contienen agua de cristalización. Se ha de tener cuidado para prevenir al material de grietas o fracturas causadas por tensiones de la presión de vapor generada o por expansiones térmicas de las fases.

La termólisis o debinding es un proceso en el que se queman los componentes orgánicos como el ligante, dispersante, etc., y es un paso importante anterior a la densificación en la sinterización final. Se pueden producir defectos en la membrana si no se produce la eliminación completa de los

orgánicos o una termólisis no controlada. En esta etapa la membrana no debe sufrir deformaciones, distorsiones, formación de grietas o expansión de poros.

La sinterización final ocurre normalmente en tres etapas: la etapa inicial, la intermedia y la final [46]. Las características de cada etapa se resumen en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5. Cambios microestructurales observados en la sinterización en estado sólido.

ETAPA	CARACTERÍSTICAS
Inicial	Formación de cuellos entre partículas
	No hay crecimiento de grano
Intermedia	Crecimiento de grano por alargamiento de los cuellos
	Contracción de la muestra
	Reducción de la porosidad abierta
	Aumento de la densidad aparente
Final	Eliminación de la porosidad
	Poros cerrados en las juntas de grano

La temperatura de sinterización es diferente para los distintos materiales. A baja temperatura se produce una densificación rápida con un crecimiento de grano limitado seguido de un crecimiento rápido de grano con poca densificación a alta temperatura (Figura 2-16).

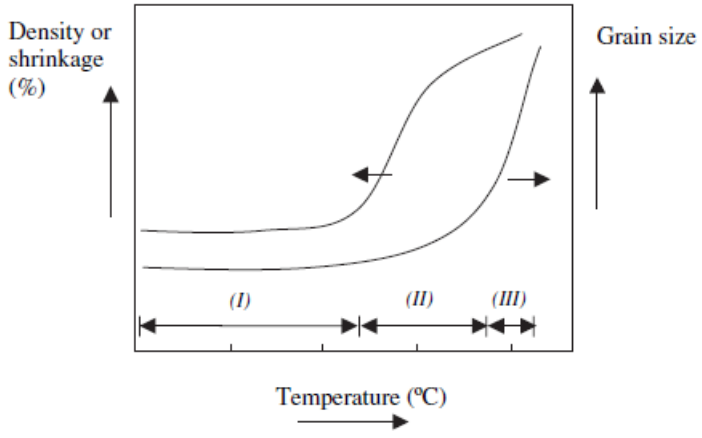


Figura 2-16. Densidad o contracción y tamaño de poro de los polvos compactos en función de la temperatura de sinterización.

Las tres estapas son la progresión típica que tiene lugar durante la sinterización, sin embargo, a veces la densidad no se incrementa aunque los poros cambien de forma, lo que se denomina engrosamiento, y tiene lugar cuando la distancia entre las partículas no cambia. Si esta distancia entre partículas disminuye entonces sucede la sinterización, lo que da lugar a un incremento de la densidad, referida como densificación (Figura 2-17).

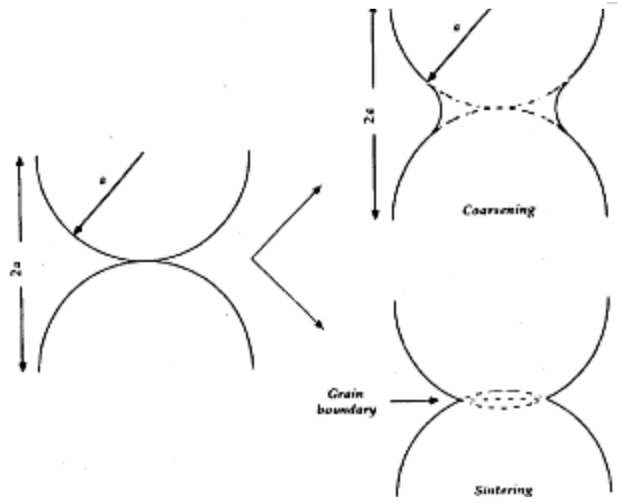


Figura 2-17. Procesos de engrosamiento y sinterización.

Tras la eliminación del binder, tenemos un material en verde compuesto por partículas cerámicas en contacto. Cuando se incrementa la temperatura, el material difunde de varias fuentes dentro del cuerpo cerámico a los cuellos entre las partículas, como se muestra en la Figura 2-17 [47]. El cuello tiene una curvatura negativa comparada con la curvatura positiva de las partículas cerámicas esféricas, y esto resulta en una localización energéticamente más favorable para el material. En la Tabla 2-6 se muestran los posibles mecanismos de transporte de masa durante la sinterización.

Tabla 2-6. Mecanismos de transporte de masa.

Nº	Mecanismo	Fuente	Receptor	Proceso
1	Difusión superficial	Superficie	Cuello	Engrosamiento
2	Difusión en volumen	Superficie	Cuello	Engrosamiento
3	Evaporación-condensación	Superficie	Cuello	Engrosamiento
4	Difusión a través de la junta de grano	Junta de grano	Cuello	Sinterización
5	Difusión en volumen	Junta de grano	Cuello	Sinterización
6	Flujo plástico	Dislocaciones	Cuello	Sinterización

Todos estos mecanismos llevan al crecimiento de cuellos entre partículas y cada uno de ellos lleva asociado un coeficiente de difusión.

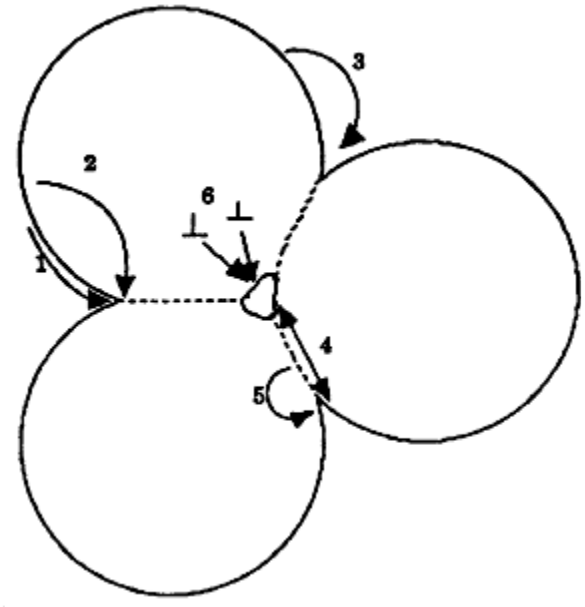


Figura 2-18. Mecanismos de transporte de masa durante la sinterización.

Se ha podido comprobar que la difusión superficial es el mecanismo más importante durante los primeros estados de la sinterización y que mediante este mecanismo sólo crece el área del cuello entre las partículas sin afectar a la contracción y a la porosidad. La difusión en volumen y la difusión a través de las juntas de grano se van haciendo más efectivos conforme avanza la sinterización. La difusión por volumen tiene lugar por el movimiento de los defectos puntuales a través de ella.

Dependiendo del tipo de defectos (vacantes o intersticiales), la difusión puede tener lugar por el mecanismo de vacantes o el intersticial.

Como se muestra en la Figura 2-19, el crecimiento de cuellos produce uniones entre las partículas, por lo que la resistencia de los polvos consolidados aumenta durante la sinterización.

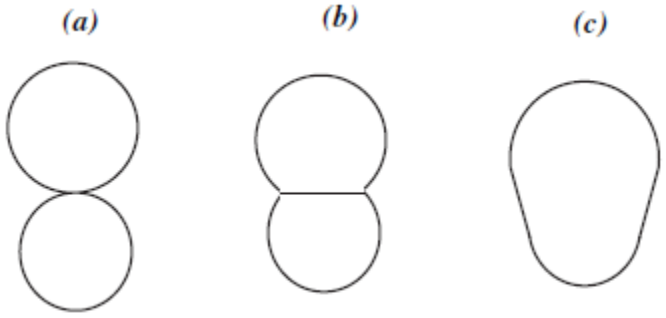


Figura 2-19. Modelo del sinterización de dos esferas para un mecanismo cualitativo del crecimiento de grano: (a) partículas de tamaño ligeramente diferente en contacto; (b) crecimiento de cuello entre las partículas mediante difusión superficial; (c) crecimiento del cuello.

Solo algunos mecanismos llevan sin embargo a la contracción y densificación del material. La difusión superficial es un mecanismo general de transporte que produce el alisado de la superficie, la unión entre las partículas y el redondeado de los poros, pero no produce contracción. En materiales donde la presión de vapor es relativamente alta, la sublimación y el transporte de vapor a las superficies de menor presión, producen también estos efectos. La difusión a través de las juntas de grano y a través de vacantes, producen tanto crecimiento de cuellos entre partículas como contracción de volumen. El mecanismo de deformación plástica puede ser efectivo cuando se aplica una presión mecánica.

El tamaño y la forma de los granos, la porosidad, el tamaño de poro y la distribución de los poros en la estructura son las características microestructurales más importantes y deben ser controladas. Este control, en la mayoría de las aplicaciones, generalmente consiste en conseguir tan alta densidad, tamaño de poro tan pequeño y tan homogénea la microestructura como sea posible. Por ello, hay algunos factores que deben ser comprendidos, entre ellos el crecimiento de grano. La suma de los tamaños individuales de los granos debe permanecer constante, por lo que el incremento del tamaño medio de los granos va siempre acompañado de la desaparición de los más pequeños. En sólidos porosos, tanto las partículas o granos como los poros normalmente incrementan su tamaño mientras disminuyen en número. La fuerza motriz para el crecimiento de granos es la disminución en la energía de junta de grano que resulta en la disminución también del área de junta de grano.

Seguido de la descripción del crecimiento de grano, debe ser discutido el cambio de poro en el proceso de sinterización, ya que es un reflejo del rendimiento de la membrana. En el caso de granos rodeados de otros granos, el poro está rodeado por un número N de partículas. N se denomina normalmente, el número de coordinación del poro. El poro tiene lados rectos si N = 6, lados convexos si N < 6 y poros cóncavos si N > 6, como se muestra en la Figura 2-20. Dado que la superficie del poro se mueve hacia su centro de curvatura, un poro con N < 6 contraerá, mientras que uno con N > 6 crecerá. El poro es metaestable con N = 6 y a ese número se le denomina el número de coordinación crítico del poro (N_C). Para la fabricación de membranas densas, la contracción de los poros es favorable.

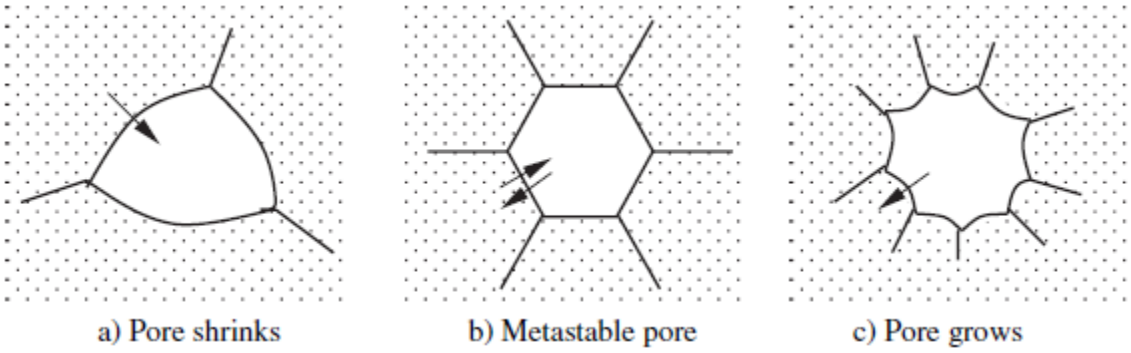


Figura 2-20. Estabilidad del poro en dos dimensiones.

2.2.4.1.1 Extrusión

Esta técnica se utiliza básicamente para la obtención de soportes cerámicos. En la extrusión, mediante la aplicación de un esfuerzo, se hace pasar una pasta cerámica a través de una boquilla. El transporte de la masa se produce en contra de las fuerzas de rozamiento internas entre las partículas y la pared, y en contra de las fuerzas de rozamiento con las paredes de la boquilla [48]. La extrusión es un método limitado a soportes de una sección constante y preferiblemente con alta simetría.

El soporte de una membrana debe proveer a todo el conjunto de una alta resistencia mecánica y permeabilidad. Las configuraciones tubulares corresponden con este criterio y están adaptadas a la filtración tangencial (cross-flow filtration) (Figura 2-6).

Los pasos a seguir en la preparación de soportes cerámicos mediante extrusión son los siguientes:

- Elección del polvo cerámico.
- Elección de los aditivos orgánicos.
- Mezclado.
- Adición progresiva de agua hasta formar una pasta.

- Envejecimiento de la pasta.
- Conformado por extrusión.
- Secado y sinterización.

2.2.4.1.1.1 Elección del polvo cerámico

La morfología de la partícula es un parámetro importante porque afecta directamente a la porosidad del soporte y al tamaño de poro. La densidad se incrementa cuando el tamaño de poro disminuye y el tamaño de poro varía de la misma manera que el tamaño de grano. La relación tamaño de grano/tamaño de poro es de aproximadamente 2,5, pero esta relación es altamente dependiente de la forma de las partículas.

Para facilitar la deposición (coating) de una capa fina y homogénea en el soporte, el tamaño de poro debe estar adaptado al tamaño de grano de la capa que se va a depositar. La presencia de poros grandes en la superficie interna de los canales puede llevar a que se produzca la penetración de los granos en el soporte y por consiguiente, a que se produzca defectos en la membrana. La densidad del soporte debe ser suficiente como para asegurar una excelente resistencia mecánica. Sin embargo, una densidad menor muestra una resistencia al flujo a través del soporte, por lo que hay que encontrar un compromiso la elección del tamaño de partícula.

En cuanto a la extrusión, el tamaño de partícula puede variar de 0,1 a 500 µm. En general, la relación dimensión de la pared cerámica/tamaño de partícula debe ser mayor que 10 para asegurar una buena resistencia mecánica. El tamaño de partícula elegido condiciona la presión que se debe utilizar en la extrusión y la densidad del material obtenido. Disminuyendo el tamaño de partícula, se puede disminuir la presión y se puede conseguir un aumento en la velocidad de sinterización, pero se incrementa la tendencia a que se aglomeren los polvos [49]. Se puede usar una mezcla de tamaños de partícula para facilitar la sinterización.

2.2.4.1.1.2 Elección de aditivos orgánicos

Las propiedades plásticas del material están principalmente influenciadas por su capacidad para retener agua y por la posibilidad de la migración de agua en la estructura macroscópica. Por lo tanto, el polvo cerámico se mezcla normalmente con un solvente (agua) y con aditivos orgánicos, que proporcionan a la pasta la propiedades plásticas requeridas para el conformado sin perder su cohesión [50, 51, 52]. Otro efecto de los aditivos orgánicos es incrementar la resistencia del material durante el conformado y secado para evitar la formación de grietas.

Los aditivos orgánicos adecuados para los procesos con cerámicos deben ser eliminados (quemados), sin dejar ceniza y alquitrán. Éstos se pueden clasificar en función de sus propiedades.

Los *ligantes* unen las partículas mediante enlaces orgánicos y otorgan buena resistencia después del conformado y durante el secado. Son polímeros, normalmente lineales y solubles en agua. La

distribución del ligante en el material es muy importante y la mejor localización para éstos es la zona de cuellos entre partículas [51], como se puede observar en la Figura 2-21. Una unión débil entre las partículas es el resultado del uso de un ligante que no moja. Si el líquido es demasiado viscoso, la atracción capilar será demasiado baja y las partículas serán completamente cubiertas por la solución, reduciendo así los enlaces entre partículas. Un ligante que moja se ubicará en las regiones de cuellos entre partículas por atracción capilar. Los derivados de celulosa, como metil celulosa, hidroetil celulosa, etc, y derivados de almidón son los ligantes más comúnmente utilizados.

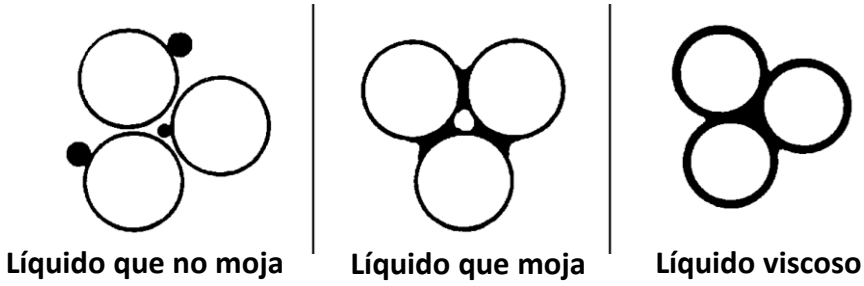


Figura 2-21. Localización de los ligantes orgánicos alrededor de las partículas.

Los *plastificantes*, que como se ha comentado anteriormente dan propiedades plásticas a la pasta, son polímeros viscosos y que tienen buena mojabilidad en este caso. Además tienen la capacidad de mantener el agua en la pasta cerámica. Las propiedades plásticas se pueden caracterizar por el grado de saturación Sd (Ec. 2-5).

$$Sd = \frac{\text{Volumen de líquido en la solución}}{\text{Volumen de espacio vacío}} \qquad \textit{Ec. 2-5}$$

El estado más plástico se alcanza cuando $0{,}9<S_d<1$. Se usan como plastificantes polietilen glicoles y polivinil alcoholes de alto peso molecular [7].

Los *lubricantes*, usados en pequeñas cantidades ayudan a que la pasta fluya en la extrusora. Es conveniente el uso de polímeros acrílicos ácidos o de ácidos grasos como lubricantes.

2.2.4.1.1.3 Mezclado

El mezclado es un paso esencial para la obtención de una buena dispersión y una perfecta homogeneidad mediante una buena distribución de los constituyentes [53]. El orden de adicción de los constituyentes (polvos, aditivos y solvente), tiene un importante efecto en las características de la pasta [54]. Si se usan varios polvos inorgánicos primeramente se mezclan. Luego, se añaden los

compuestos orgánicos a los polvos inorgánicos, empezando por el más higroscópico para ayudar a una buena dispersión en la mezcla. En esta etapa, se puede añadir una pequeña cantidad de agua para obtener un polvo húmedo. El agua es inmediatamente absorbida por los orgánicos, de hecho debe ser añadida lentamente para preservar la homogeneidad de la mezcla y evitar la aglomeración. Si el agua se añadiera de una forma rápida se produciría una aglomeración de los aditivos orgánicos que produciría agujeros en la estructura cerámica después del sinterizado.

2.2.4.1.1.4 Adición progresiva de agua hasta formar una pasta

Después del mezclado, la adición progresiva de agua es necesaria para la formación de una pasta viscosa. La cantidad de agua introducida es un parámetro importante ya que otorga a la pasta la plasticidad necesaria para el conformado. Es importante anotar que la cantidad de agua que lleva a una buena extrusión, es la misma que la correspondiente a la mejor resistencia para soportes húmedos. Si se añade más cantidad de agua que la necesaria, la pasta se vuelve demasiado blanda para ser moldeada.

El tiempo de adición progresiva de agua debe ser medido cuidadosamente. Si es demasiado alto después de que se obtenga una pasta homogénea, la viscosidad decrece y la pasta se vuelve demasiado blanda para ser moldeada o conformada. Como consecuencia, se observa una deformación del tubo en la extrusión. Una pasta con un comportamiento plástico es capaz de ser deformada sin perder su cohesión y sin volver a su forma inicial.

2.2.4.1.1.5 Envejecimiento de la pasta

Después del paso anterior, la pasta se mantiene en una caja cerrada con una alta humedad para evitar un secado prematuro y asegurar la completa difusión del agua y los aditivos orgánicos. El efecto del paso de envejecimiento se puede observar midiendo la presión de extrusión en función del tiempo (Figura 2-22). El incremento de la viscosidad durante el envejecimiento (región I) es debido a la fijación de las moléculas de agua por las cadenas poliméricas y la red polimérica es bloqueada. La formación de granos rompe los puentes formados entre las cadenas y permite encontrar la presión de extrusión (región II) medida antes del envejecimiento.

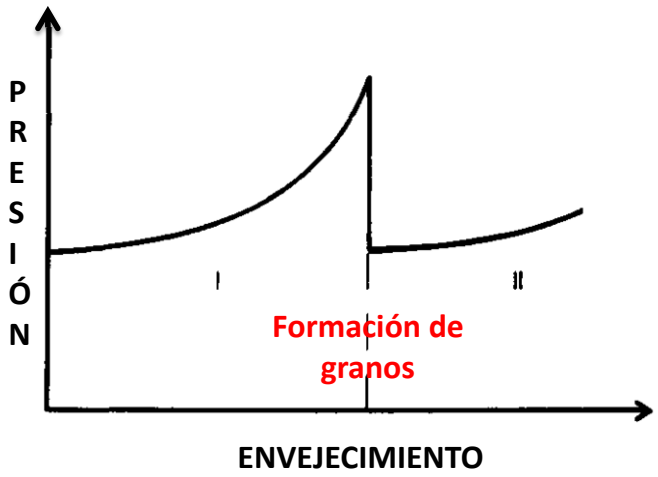


Figura 2-22. Evolución de la presión de extrusión en función del envejecimiento.

2.2.4.1.1.6 Conformado por extrusión

El proceso de extrusión otorga la forma al material. Durante este paso, la pasta se mantiene en vacío para evitar la presencia de burbujas. La pasta es forzada a través de la apertura de un matriz con la ayuda de un tonillo sinfín (en la industria) o un pistón (a nivel de laboratorio). Existen por tanto dos tipos de extrusoras dependiendo de esto, las de hélice, comúnmente empleadas en la industria debido a que incorporan líneas de producción continuas, y las de pistón, siendo éste último el más usado para la obtención de piezas a pequeña escala o a nivel de laboratorio.

La velocidad de extrusión debe variar para acomodarse a la geometría de la boquilla. La geometría de la boquilla de extrusión y de la matriz asegura el conformado y también la densidad de los tubos húmedos. En la Figura 2-23 se muestran diferentes geometrías de matriz, que dan lugar a distintas formas (número y diámetro de los canales, diámetro exterior del tubo).

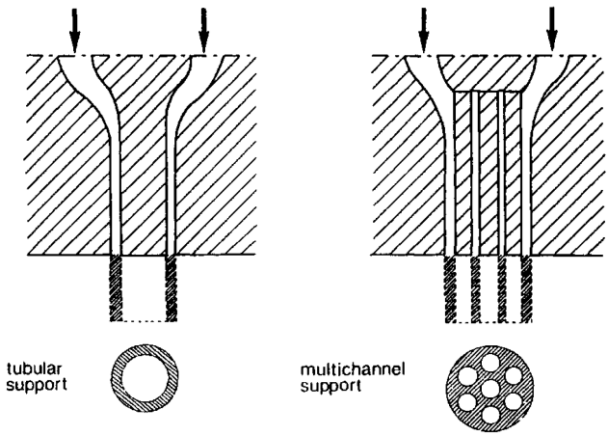


Figura 2-23. Diferentes geometrías de la boquilla de extrusión.

La presencia de lubricante es esencial en el paso de la extrusión. La presión de extrusión decrece cuando el porcentaje de lubricante aumenta y esto tiene un efecto directo sobre la compactación del material, como se observa en Figura 2-24.

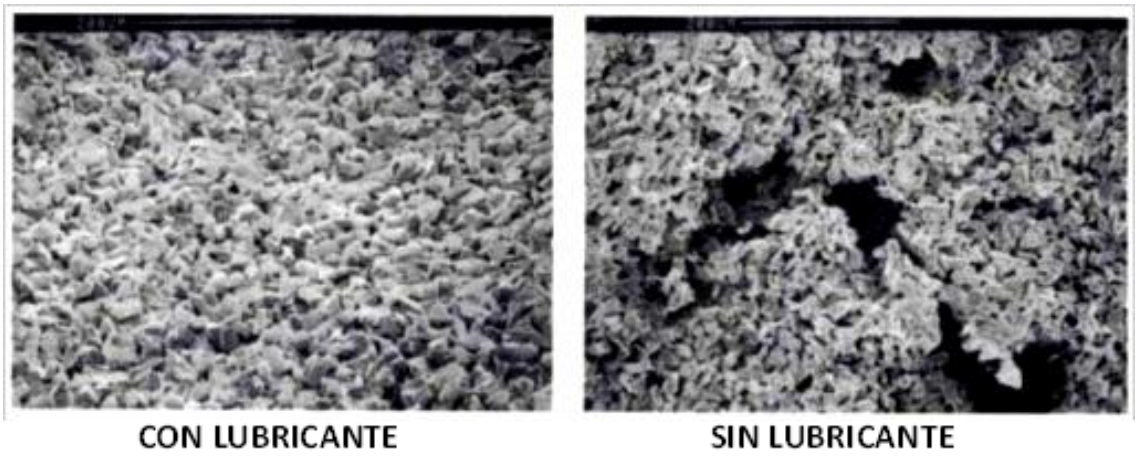


Figura 2-24. Compactación en función de la presencia o ausencia de lubricante.

Después de la extrusión los tubos se expanden debido a la relajación de la pasta elástica después de la compresión. Esta relajación debe tenerse en consideración para la contracción en el secado.

2.2.4.1.1.7 Secado

Los tubos húmedos se fijan en rodillos para asegurar un secado homogéneo y evitar que se doblen o tuerzan. La temperatura de secado es siempre menor que 100 ºC. Como los aditivos orgánicos tienen una temperatura de descomposición mayor que ésta, solamente el agua es eliminada durante la etapa de secado. El primer paso corresponde a la eliminación del agua intersticial que llena los espacios entre las partículas; durante este paso se produce una contracción y es necesaria una baja energía para que ocurra. El segundo paso de eliminación de agua es debido a la desaparición del agua adsorbida (fuerzas de Van der Waals). En esta etapa no se produce contracción, pero si la formación de poros. La velocidad de la migración del agua en la estructura determina la velocidad de incremento de la temperatura. Sin embargo, la velocidad se puede optimizar controlando la humedad de la atmósfera de secado. La Figura 2-25 muestra la evolución de la contracción en función de la pérdida de peso. Esta curva es interesante para establecer la temperatura del tratamiento de secado: cuando la contracción ocurre la cinética de secado debe ser muy lenta para evitar la formación de defectos y sólo cuando la contracción haya finalizado se puede aumentar la temperatura de secado sin causar daño a la pieza cerámica.

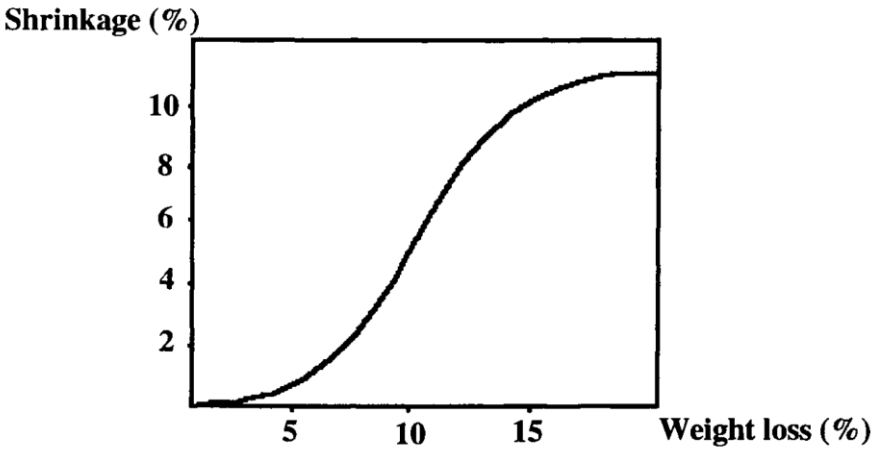


Figura 2-25. Contracción durante el secado.

2.2.4.1.1.8 Sinterización

El tratamiento de sinterización otorga resistencia al material y debe establecerse sobre las bases de un estudio térmico que determine la temperatura de eliminación del agua adsorbida y los aditivos orgánicos, y finalmente la temperatura de las transiciones alotrópicas.

Puede ser descrito en dos etapas: la primera, corresponde con la descomposición de los orgánicos, y la segunda permite al material cerámico sinterizar, mediante la densificación y el crecimiento de grano. La temperatura y el tiempo de sinterización son dos factores muy importantes de los que dependen la porosidad, el diámetro de los poros, la resistencia mecánica y la densidad final. El tratamiento de sinterización es más sencillo en el caso de partículas pequeñas [55].

Muchos estudios [56] describen el mecanismo de sinterización de polvos de óxidos como difusión de vacantes en el material cerámico. El crecimiento de grano corresponde a una reducción de la energía libre superficial. La Figura 2-26 muestra la evolución de la microestructura y la resistencia mecánica del soporte poroso con la temperatura de sinterización [7].

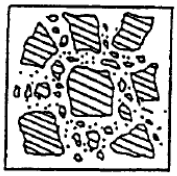
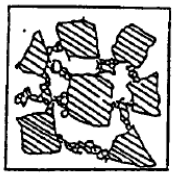
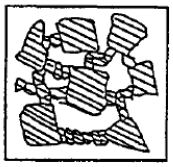
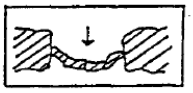
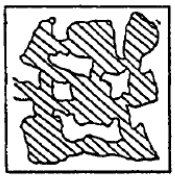
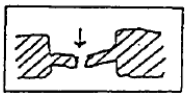
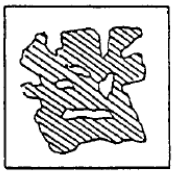
Sintering temperature (°C)	Textural evolution	Mechanical resistance
1220	 no sintering	no sintering
1260	 formation of grain boundaries	slight mechanical resistance
1300	 growth of grain boundaries	 increase of mechanical resistance relative deformation
1340	 monolythic ceramic	 decrease of elasticity
1380		increase of resistance

Figura 2-26. Evolución teórica de la estructura durante la sinterización.

Los defectos más comunes de la extrusión son:

- *Zonas rasgadas*: Normalmente se producen a la salida de la pasta por la boquilla y son producidas por una baja cohesión de las partículas que forman la pasta debido a deficiencias de aditivo orgánico o falta de homogeneidad.
- *Segregación*: Producida por el flujo de agua existente dentro de la pasta durante el proceso de extrusión que se genera por la diferencia de presión entre las distintas partes de la pasta. Normalmente este defecto no se produce con ligantes de alta viscosidad.

- *Agrietamiento*: Se genera por la contracción no uniforme durante el proceso de secado de la pieza ya extruida. Suele aparecer cuando el proceso de mezclado no se ha realizado de manera efectiva.
- *Laminación*: Aparece debido a una deficiente unión entre las partículas producida por fenómenos de segregación o zonas de acumulación de aditivo que son consecuencia de pobres procesos de mezclado.
- *Deformación*: Aparece durante el proceso de secado o sinterización y está influenciado por pequeñas deformaciones en la boquilla, o el incorrecto posicionamiento de la pieza durante el secado o sinterización.

2.2.4.1.2 Prensado

El prensado es un método comúnmente usado para la preparación de soportes planos. A nivel industrial la preparación de los polvos cerámicos incluye la molienda, seguida de un proceso de granulación; o la molienda en vía húmeda seguida de un proceso de atomización. Ambos métodos generan aglomerados que son lo que se utilizan para el prensado.

En el prensado, a diferencia de la extrusión en donde las partículas están rodeadas por una película de agua, las fuerzas de rozamiento internas son más elevadas, ya que aquí las partículas rozan unas con otras directamente, por lo que la energía necesaria para conformar una pieza es bastante mayor. Como se ilustra en la Figura 2-27, la consolidación de las partículas para conseguir una capa densa ocurre aplicando una fuerza uniaxialmente. De esta forma se genera un gradiente de presión a lo largo del eje de prensado a través del molde. Estos fenómenos son proporcionales a la relación altura/superficie de la pieza que se prensa, y pueden llevar a la formación de gradientes en la densidad, generando como última consecuencia tensiones al desmoldar y posibles defectos en el material.

Los defectos más comunes están relacionados con los efectos de prensado y con la heterogeneidad en el llenado del molde. Los dos más comunes son laminaciones y obtención de superficies que no son planas.

La adicción de ligantes y/o lubricantes es una forma de mejorar el prensado ya que éstos se unen a las partículas y favorecen su fluidez ya que actúan de unión entre ellas. Un clásico ejemplo de aditivos de este tipo es el alcohol polivinílico.

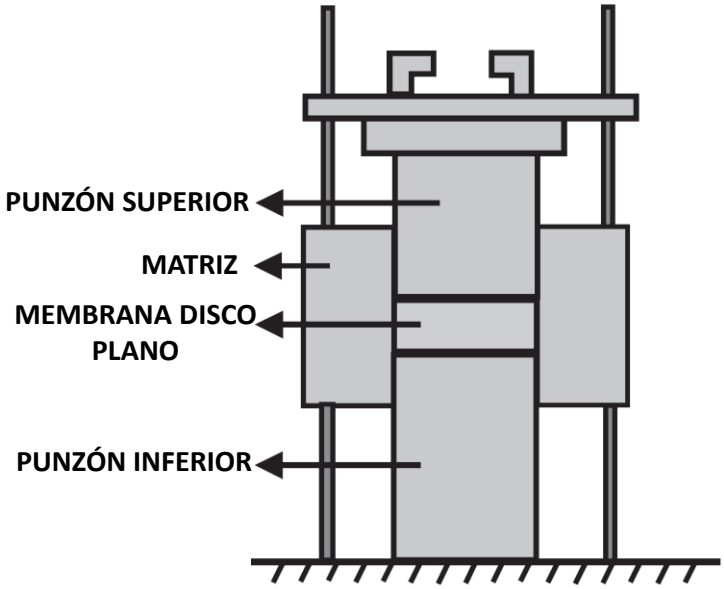


Figura 2-27. Método de prensado.

En la bibliografía se encuentran varios ejemplos en los que se emplea el prensado para la obtención de soportes cerámicos. Vercauteren et al [57] utilizan prensado uniaxial para la formación de soportes macroporosos de alúmina con forma de disco plano. Utilizan dos rutas para obtenerlos. En la ruta convencional utilizan polvos de Al_2O_3 con productos orgánicos que actúan como lubricantes durante el prensado. En la ruta RBAO (Reaction Bonded Aluminium Oxide) se parte de polvos de alúmina con partículas finas de aluminio. Es necesario realizar en esta ruta un buen proceso de molienda de la mezcla para obtener una mezcla perfectamente homogénea. En ambos métodos se realiza un prensado uniaxial entre 30 y 40 MPa y porteriormente un prensado isostático en frío a 65 MPa. Para la eliminación de la materia orgánica se calcinan las muestras en ambas rutas y en la ruta RBAO, se hace también una oxidación a 1100 ºC para que las partículas de Al pasen a Al_2O_3. Finalmente se sinteriza el material. La segunda ruta muestra mayores propiedades mecánicas en comparación con la primera, debido a la adición de partículas de Al que durante el calentamiento se funden y se oxidan formando puentes entre ellas [29, 58].

2.2.4.1.3 Procesamiento coloidal

Utilizando esta técnica no solo se pueden obtener soportes macroporosos, si no también capas intermedias y capas activas o membranas. Las membranas cerámicas están compuestas por partículas constituyentes; una dispersión de estas partículas con una distribución de tamaño de poro controlada, en un solvente (en la mayoría de los casos, agua y/o alcohol) se denomina suspensión. La adherencia de una capa se mejora permitiendo que se infiltre una pequeña parte de la suspensión en los poros del material que se desea recubrir, por lo que hay que tener en cuenta los tamaños de poro del material que se desea recubrir y el tamaño de partícula de la suspensión.

El procesamiento coloidal está compuesto en todos los casos por dos pasos diferenciados: la preparación de la suspensión y el conformado. El proceso necesita una suspensión de polvos inorgánicos dispersos en un líquido. La suspensión también contiene ligantes y plastificantes, en la mayoría de los casos polímeros de cadena larga, que aportan flexibilidad al material en verde.

El proceso de preparación de una suspensión estable se muestra en la Figura 2-28.

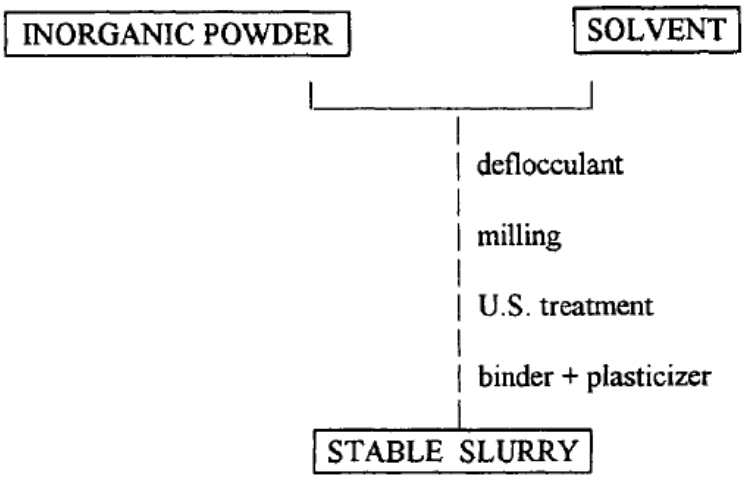


Figura 2-28. Diagrama de flujo de la preparación de una suspensión.

El vehículo líquido para formar la suspensión puede ser acuoso o no acuoso y está formado por un disolvente, liganets, plastificantes y/o dispersantes, los cuales han de ser eliminados durante el secado y calcinación del producto sin dejar residuo. Los dispersantes actúan sobre las fuerzas de repulsión y el impedimento estérico, explicadas posteriormente, adsorbiéndose sobre la superficie de las partículas. La influencia de los dispersantes incrementa cuando el tamaño de partículas disminuye. Los ácidos grasos insaturados y los ésteres de fosfato son comúnmente empleados como dispersantes en la literatura. Para la preparación de capas a partir de suspensiones con tamaños de poro en el rango de 100-300 nm, se usan polielectrolitos como dispersantes y polímeros no cargados para controlar la reología de la suspensión y como relajante de tensiones durante el secado [59]. Siempre hay que prestar atención a los polímeros añadidos porque pueden interferir en la formación de poros, aunque a veces eso es lo que se busca y se utilizan como modelos para controlar el tamaño de poro [24] o aumentar la porosidad [60]. Estos agentes pueden ser grupos orgánicos químicamente unidos a la red, moléculas aisladas o “clusters” atrapados en la red [38].

Los ligantes aseguran la resistencia mecánica del material en verde porque forman una película alrededor de las partículas; son polímeros de cadena larga que permiten conseguir una buena flexibilidad. Los ligantes más utilizados son: polivinil acetato, polivinil butiral, compuestos acrílicos, poliestireno, etc., y polivinil alcohol en medio acuoso.

Los plastificantes facilitan la flexibilidad para una buena manipulación y los más utilizados polietilenglicol (PEG) y ftalato de alquilo. Para no cambiar las propiedades del ligante al añadir el plastificante, se usan parejas de ligante – plastificante como polivinil butiral con PEG y compuesto acrílicos con ftalato de alquilo. Las cantidades de ligantes y plastificantes se optimizan para aportar buenas propiedades mecánicas a la membrana final.

Cada composición tiene que ser ajustada en función de la composición y el espesor que se quiera conseguir. Para ello han de tenerse en cuenta algunas reglas como por ejemplo:

- La relación plastificante/ligante debe ser menor que 2.
- La cantidad de dispersante no tiene que ser mayor que la cantidad suficiente para completar la adsorción.
- La cantidad de solvente tiene que ser justo la necesaria para disolver los aditivos orgánicos y mantener homogénea la suspensión.
- La relación en peso orgánicos/polvos inorgánicos debe de ser la menor posible, en el rango de 0,05 a 0,15.

La suspensión se caracteriza por su viscosidad, que varía en el rango de 1000-5000 mPa s.

El resultado del proceso estará condicionado por las características del polvo de partida. Es muy común a la hora de preparar una suspensión, que exista la posibilidad de aparición de aglomerados que posteriormente pueden inducir la aparición de defectos. Normalmente se utiliza ultrasonidos para disgregar la suspensión, pero de cualquier modo, una buena mezcla y una buena dispersión de los polvos iniciales es fundamental para la preparación de suspensiones estables y sin aglomerados. Los parámetros que influyen en el mezclado y el tratamiento de ultrasonidos son la viscosidad de la suspensión, la cantidad de dispersantes y por supuesto, el tiempo del tratamiento aplicado.

Los parámetros a tener en cuenta para la estabilización de una suspensión son bien conocidos en la literatura [61, 62, 63]. La estabilidad de una suspensión de partículas viene dada por la energía neta de interacción entre ellas, la cual presenta dos términos contrapuestos:

Energía potencial de atracción (V_A), debida a la tendencia de las partículas a unirse entre sí por fuerzas atractivas del tipo de Van der Waals [64].

Término de repulsión que puede obedecer a dos mecanismos; repulsión electrostática (V_R) entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas [65], e impedimento estérico (V_S) cuando se utilizan polímeros adsorbidos sobre la superficie [66, 67].

Por tanto, la energía potencial total (V_T) se define mediante la ecuación Ec. 2-6.

$$V_T = V_A + (V_R + V_S) \qquad \textit{Ec. 2-6}$$

donde V_A es la energía potencial atractiva de Van der Waals, V_R es la energía potencial repulsiva debido a la carga eléctrica y V_S es la energía potencial repulsiva debido a impedimento estérico.

La estabilidad de la suspensión se alcanza cuando predomina la componente repulsiva sobre la atractiva, lo cual implica generalmente el uso de dispersantes. El entendimiento de los principios que rigen la estabilidad coloidal de suspensiones en medios acuosos, sólo es posible cuando se consideran de forma combinada los dos mecanismos de repulsión entre partículas: electrostático y estérico. Si representamos las energías atractivas y repulsivas entre dos partículas en función de la distancia entre las mismas, podemos determinar las condiciones de estabilidad de dichas partículas en función de los valores de las mencionadas energías.

En el caso de la repulsión electrostática, la curva de energía potencial viene dada por la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey-Overbeeck) [61], y tiene la forma que se muestra en la Figura 2-29.

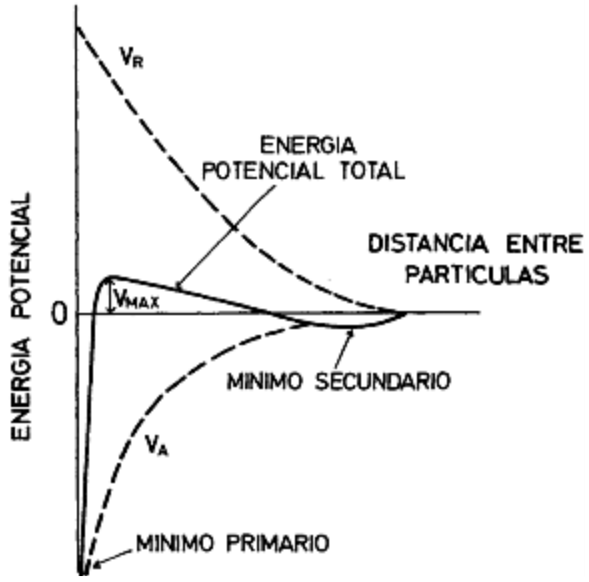


Figura 2-29. Diagrama de energía potencial para el modelo de repulsión electrostática.

La repulsión es debida a la formación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, mientras que la atracción es debida a las fuerzas de tipo London-Van der Waals. La curva resultante presenta tres características fundamentales:

1) Una barrera de potencial que evita el contacto entre partículas (V_{MAX}). Para cada sistema existe un valor crítico de potencial Z y un intervalo de valores de espesor de la doble capa eléctrica para los cuales la energía potencial repulsiva es superior a la energía potencial atractiva, lo que produce una barrera energética que impide la coagulación. Para poder aglomerarse, las partículas deberán acercarse con una energía cinética suficiente para vencer la barrera representada por la altura del máximo $V_{MAX.}$
2) Un mínimo primario en el que las partículas aglomeradas están estrechamente ligadas. Las fuerzas de repulsión son muy débiles y las de atracción dominan a cualquier distancia. Dos partículas se acercarán espontáneamente hasta llegar a la distancia de contacto, en la cual las fuerzas estéricas impiden la compenetración. En tal caso se produce espontáneamente lo que se denomina aglomeración o coagulacón de partículas coloidales.
3) Un mínimo secundario, no siempre presente, que puede permitir la estabilización con una película líquida alrededor de las partículas. Solo está presente en el caso de partículas más grandes. La fuerza de dispersión entonces se vuelve más fuerte a distancias grandes. En ausencia de cizallamiento estas suspensiones están siempre débilmente aglomeradas.

En la Figura 2-30 se muestra la energía de interacción entre dos partículas en función de la distancia entre las mismas en cinco casos distintos [68]. La magnitud de la barrera energética puede ser manipulada en suspensiones acuosas de óxidos ajustando el pH, la fuerza iónica, la adsorción de complejos iónicos o surfactantes cargados, polielectrolitos, etc. [69].

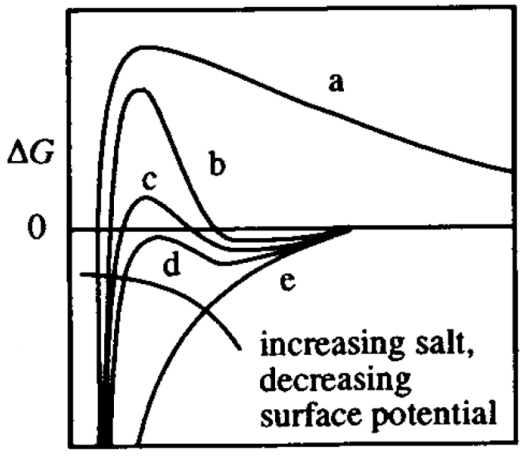


Figura 2-30. Energía de interacción versus distancia. (a) Las superficies se repelen fuertemente: las pequeñas partículas coloidales se mantienen estables; (b) Las superficies entran en equilibrio estable en el mínimo secundario si es suficientemente profundo: los coloides permanecen estables; (c) Las superficies entran en el mínimo secundario: los coloides cuagulan lentamente; (d) Las superficies pueden permanecer en el mínimo secundario: los coloides coagulan rápidamente; (e) Las superficies y los coloides se unen rápidamente.

Un parámetro de gran importancia en la estabilidad de una suspensión es la constante dieléctrica. Las constantes dieléctricas (ε_r) de medios no acuosos son muy variables, desde $\varepsilon_r = 2$ para hidrocarburos, hasta $\varepsilon_r = 180$ para ciertas amidas. Para partículas de un potencial electrostático y radio determinados, la carga es proporcional a la constante dieléctrica. La constante dieléctrica juega también un papel primordial en la determinación del gradiente del campo eléctrico en la doble capa difusa, que a su vez determina la fuerza de repulsión entre las partículas debido a la carga electrostática.

En medio acuoso el mecanismo de carga tiene dos etapas: disociación de especies ionizables en agua y adsorción preferencial de cada ion sobre la superficie de las partículas.

En el caso de la repulsión estérica no se ha cuantificado la curva de energía potencial, pero también ha de presentar una barrera de potencial; sin embargo no hay mínimo primario. La repulsión se logra por interacción de moléculas adsorbidas sobre la superficie. Se puede visualizar considerando colisiones entre dos partículas rodeadas de cadenas poliméricas ancladas a la partícula, como se representa en la Figura 2-31. Uno de los extremos de la cadena de la macromolécula se une a la superficie de la partícula y tiene una solubilidad limitada en el solvente, mientras que el otro extremo se extiende hacia afuera de la partícula y es soluble en el solvente. Dichas macromoléculas proporcionan una barrera mecánica que impide que las partículas se aproximen, con lo que evita que las fuerzas atractivas de Van der Waals actúen eficazmente, ya que su valor disminuye rápidamente con la distancia de separación de las partículas. Se evita así la formación de aglomerados.

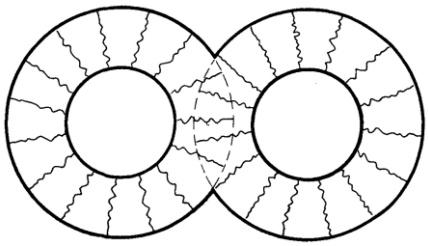


Figura 2-31. Esquema de la interacción de tipo estérico entre partículas.

El éxito de la estabilización estérica depende del espesor de la capa adsorbida, de la configuración del polímero, de la fracción de moléculas adsorbidas y de la firmeza con que están ligadas a la superficie.

Para suspensiones de alta concentración en sólidos, como en el caso del colaje de cinta, se requiere la participación de la estabilización estérica para prevenir el contacto entre las partículas. Shaw [63] sugiere una combinación de repulsión electrostática y estérica para lograr una máxima estabilización. La curva de energía potencial para este caso se muestra en la Figura 2-32. La doble

capa proporciona una gran barrera de energía potencial a grandes distancias, mientras que a distancias cortas es el impedimento estérico quien evita el contacto entre partículas.

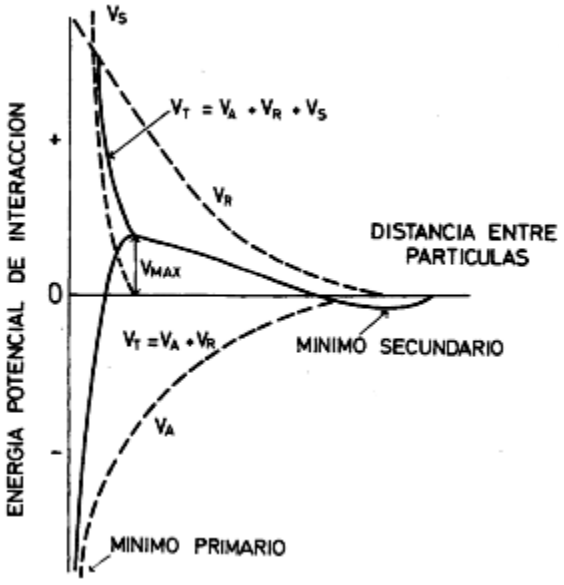


Figura 2-32. Diagrama de energía potencial de las interacciones atractivas de Van der Waals (V_A), repulsivas de tipo electrostático (V_R) y estérico (V_S).

Dentro de los métodos más importantes del procesamiento coloidal se encuentran el colaje, el colaje en cinta y la inmersión o dip coating.

2.2.4.1.3.1 Colaje de una suspensión o slip casting

El colaje es un método comúnmente empleado para la obtención de soportes y capas no soportadas. Mediante este método se generan microestructuras muy homogéneas y consiste en la consolidación de partículas en un molde permeable (normalmente de yeso) mediante la absorción de la fase líquida de la suspensión. El molde contiene capilares finos y de pequeño diámetro que absorben el líquido de la suspensión (succión capilar), lo que provoca la formación de una capa consolidada y de empaquetamiento compacto de material cerámico debido a que aumenta la concentración de partículas sólidas en la intercara del molde–suspensión. La suspensión se deja en el molde hasta alcanzar el espesor deseado, momento en el cual la suspensión restante se retira de éste. En la Figura 2-33 se muestra de manera esquemática la técnica de slip casting.

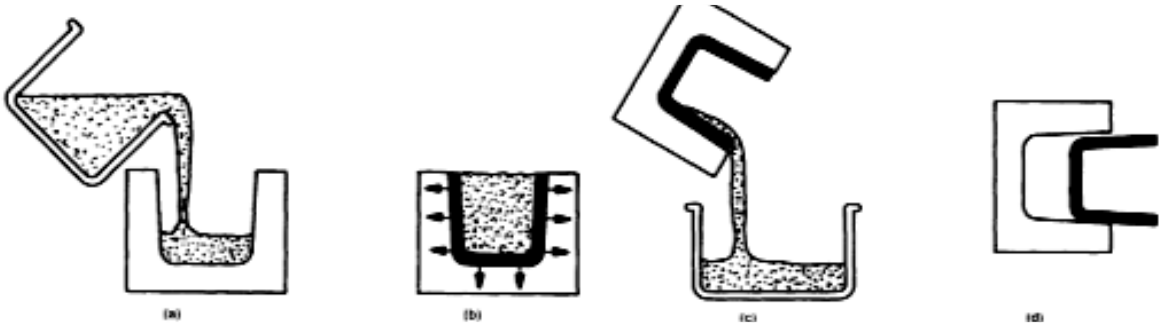


Figura 2-33. Esquema ilustrado del proceso de slip-casting. (a): Llenado del molde con la suspensión, (b): El molde succiona el líquido de la suspensión próxima a la pared, (c): Se retira el exceso de suspensión, (d): La pieza se retira después de un secado parcial.

El espesor de la pieza obtenida es función del tiempo de colaje a través de la ecuación Ec. 2-7 [70].

$$L^2 = Ct \qquad \textit{Ec. 2-7}$$

donde *L* es el espesor de la capa o soporte, t es el tiempo de colaje y C una constante que depende de las características de la suspensión (viscosidad, densidad), del molde (permeabilidad y succión capilar) y de la capa consolidada (porosidad y permeabilidad).

Hay estudios donde a partir de suspensiones de circonia se preparan por colaje membranas no soportadas sobre substratos de α-Al_2O_3. Posteriormente, mediante un segundo proceso de inmersión se eliminan los posibles defectos formados en la membrana obtenida [71].

2.2.4.1.3.2 Tape casting o colaje en cinta

El método de colaje en cinta o tape casting, es un método de procesamiento de gran importancia para la preparación de membranas cerámicas de bajo espesor y gran superficie como láminas delgadas, en las cuales se desea realizar un perfecto control del espesor de la misma [72].

El proceso de colaje de cinta consiste básicamente en la preparación de una suspensión de polvos inorgánicos en medio líquido, acuoso o no acuoso, el cual está compuesto por disolventes, plastificantes, dispersantes y ligantes. La suspensión se cuela sobre una superficie plana deslizante, pasando por el espacio que deja libre una cuchilla que nivela la suspensión, dando lugar a una película de anchura y espesor controlados. Cuando se evapora el disolvente en la zona de secado, las partículas coalescen para dar lugar a una pieza en verde con una densidad en verde relativamente elevada.

La máquina de colaje consta de un contenedor que, en uno de sus lados dispone de una placa que se puede desplazar verticalmente de forma controlada (cuchilla) para dar lugar a una abertura por la que sale la suspensión. Bajo este dispositivo, hay una cinta o substrato móvil, que puede ser metálica o de plástico, cuya velocidad de desplazamiento puede ser controlada por medios mecánicos o electrónicos. En la Figura 2-34 se muestra un esquema de un sistema de colaje en cinta. Consta de un bastidor metálico sobre el que se desliza una cinta de acetato de celulosa. La suspensión se deposita sobre la cinta al pasar por la abertura que queda entre la cuchilla y la mencionada cinta. La distancia entre la cuchilla y la cinta se puede regular por medio de un tornillo micrométrico. El espesor de la membrana obtenida es función del contenido de polvos inorgánicos de la suspensión, la viscosidad, la velocidad de colaje y el peso de la cuchilla. Todos estos parámetros deben estar controlados para obtener ensayos reproducibles. La etapa de secado consta de tres pasos: el solvente difunde a través de la suspensión hacia la superficie, evapora en la superficie y finalmente es eliminado de la superficie mediante una corriente de aire. La temperatura de secado está limitada por el punto de ebullición del solvente si queremos evitar la formación de burbujas.

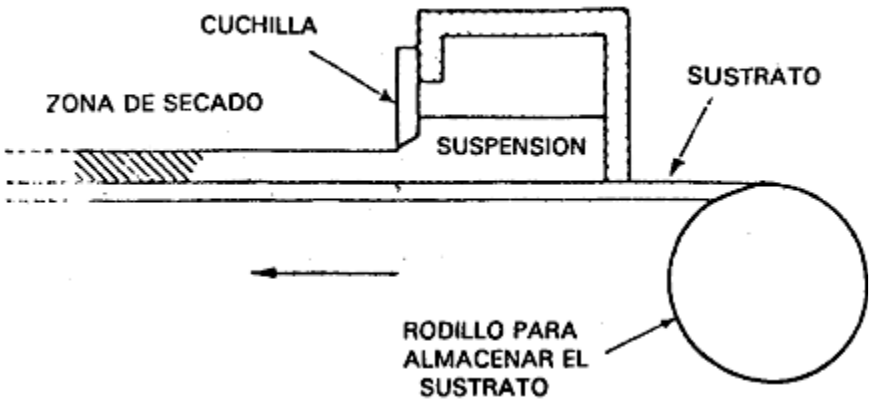


Figura 2-34. Esquema de un sistema de colaje en cinta.

Desde el punto de vista de la metodología, podemos diferenciar dos procesos según sea la cinta o el recipiente lo que se desplace. Así, cuando la parte móvil es la cinta, permaneciendo fijo el recipiente, denominaremos el proceso como de cinta móvil, mientras que si lo que se desplaza es el contenedor, permaneciendo fijo el substrato sobre el que se va a depositar la cinta, lo denominaremos de carro móvil [73]. Esta diferencia tiene importancia a la hora del diseño del dispositivo para la obtención de la cinta.

Los principios del colaje de cinta han sido establecidos para diversos tipos de materiales, especialmente para los utilizados en cerámica electrónica, aunque el material más estudiado ha sido la

alúmina [74, 75, 76, 77, 78]. Sin embargo, muchos de los componentes empleados están protegidos por patentes, por lo que son relativamente escasos los trabajos aparecidos en la literatura.

El método de colaje de cinta es el más adecuado para la fabricación de una gran variedad de cerámicas electrónicas. Además, el colaje de cinta posee un gran interés desde el punto de vista estructural dada la alta densidad relativa, homogeneidad y reproducibilidad en la obtención de piezas laminadas y en multicapa. Por este método se pueden estudiar las reacciones en la interfase así como la posibilidad de obtener materiales compuestos de elevadas prestaciones mecánicas mediante el diseño de materiales en multicapa de microestructura controlada [79, 80].

En un estudio comparativo realizado por Bielsheuvel et al [81] de las propiedades de los soportes de α-Al_2O_3 obtenidos usando un procesamiento coloidal o prensado, se ha mostrado las diferencias que se producen por un método y otro en la permeabilidad, porosidad y resistencia a la tracción. Los soportes obtenidos a partir de suspensiones de partículas dispersadas, tienen mayor resistencia a la tracción y más baja permeabilidad que en el caso del prensado en seco, debido a que por el primer método se obtiene una menor porosidad y una mayor homogeneidad en el empaquetamiento de partículas.

2.2.4.1.3.3 Inmersión o dip coating

La inmersión es quizá el método más utilizado para la deposición de una o más capas sobre un soporte a partir de una suspensión cerámica. El soporte a recubrir se introduce en la suspensión durante un tiempo de mojado que será el principal factor que determinará el espesor de la capa depositada.

En la Figura 2-35 se presenta el diagrama de flujo del proceso de preparación de una capa cerámica o un sistema multicapa mediante el método dip coating. En el caso de una estructura multicapa se repite el procedimiento de deposición, incluyendo normalmente el paso de sinterización y adaptando las condiciones en cada aplicación.

Una técnica de recubrimiento de cerámicos adecuada para la preparación de estructuras de membrana multicapa debe cubrir la superficie del soporte completamente con una capa cerámica de una manera controlada y con un espesor, estructura y textura bien definidos. Además, la adhesión entre el substrato y la capa depositada debe ser tal que no ocurra delaminación durante la aplicación. Cuando un soporte tubular es retirado de una suspensión de una manera bien definida, se puede obtener una capa húmeda y más o menos densa de un espesor determinado que cubre el substrato. Un requisito indispensable es que el substrato sea mojado por el líquido disperso. Después del secado y sinterización de la capa (Figura 2-35) se consigue un revestimiento o capa consolidada. La microestructura, textura y macroestructura de la capa depositada se pueden controlar usando los

principios de la tecnología de polvos y dispersión y el procesamiento de cerámicas coloidales. Se puede obtener información sobre este tema en la referencia [82].

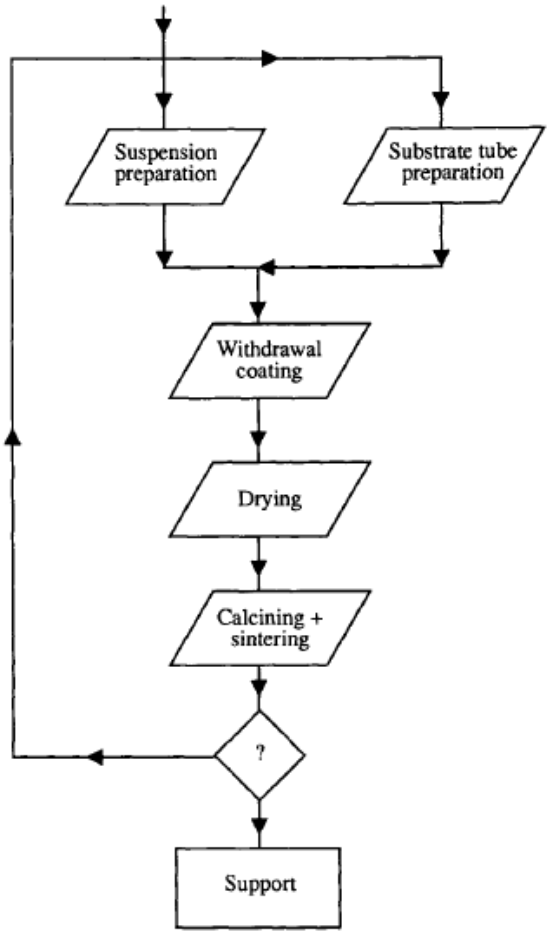


Figura 2-35. Diagrama de flujo del proceso de preparación de capas cerámicas por dip coating.

Existen dos tipos de mecanismos de formación de capas cuando un substrato poroso se sumerge en una suspensión mediante un proceso de este tipo:

- Filtración coloidal capilar o succión capilar (mismo mecanismo que el slip casting)
- Film – coating

La *filtración coloidal capilar* sucede cuando el substrato seco (en donde la estructura porosa conserva su capacidad de succión capilar) se pone en contacto con la suspensión de partículas y la superficie porosa es humedecida por el líquido disperso. La succión capilar del substrato o una presión externa aplicada conduce las partículas a la intercara. Si la superficie no es permeable para las partículas, éstas se concentran en límite ente el substrato y la dispersión formándose una capa

compacta. El espesor de esta capa compacta crece con el tiempo hasta que el substrato se sature; crece linealmente con la raíz cuadrada del tiempo de mojado [83]. La Figura 2-36 resume la filtración capilar del proceso dip coating.

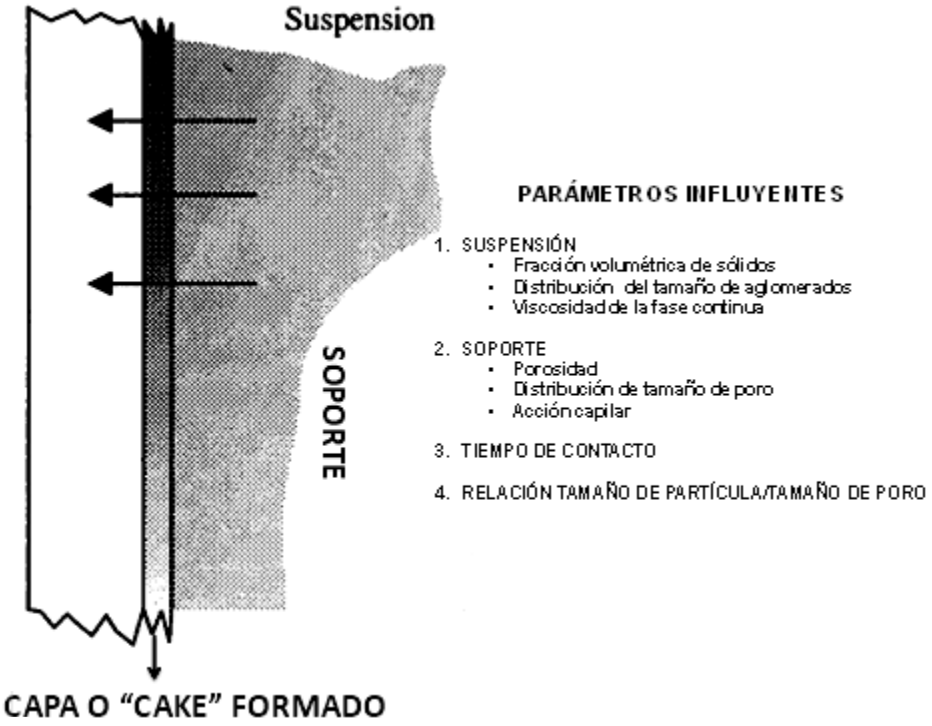


Figura 2-36. Resumen de los parámetros principales que influyen en la filtración coloidal capilar durante el proceso dip coating.

Es importante tener en cuenta la geometría del soporte ya que el flujo radial a través de un soporte cilíndrico es algo diferente que el flujo unidireccional de los soportes planos. Afortunadamente, en la mayoría de los casos el espesor de la capa compacta formada es pequeño en comparación con el radio de curvatura de la superficie del soporte. El proceso de filtración puede ser aproximadamente descrito como una filtración unidimensional [84].

La filtración capilar (slip casting) ha sido estudiada por Leenaars [83, 85] y Tiller [86, 87]. Leenaars fue el primero en aplicar la teoría del slip casting para describir la formación de una membrana cerámica mesoporosa de ultrafiltración mediante dip coating.

El *recubrimiento pelicular o film – coating* es definido por Rushak [88] como "un flujo de fluido que es útil para cubrir un área superficial grande con una o más capas líquidas finas y uniformes". Es la formación de una capa adherida como resultado de la fuerza de arrastre ejercida por el substrato al ser retirado de la suspensión. Para conseguir un recubrimiento pelicular puro, la succión capilar del

substrato poroso debe ser suprimida. Es importante distinguir entre el espesor de la capa húmeda y el espesor de la capa después de la sinterización. El espesor de la capa seca está directamente relacionado con el espesor de la capa húmeda y siempre depende de las propiedades de la suspensión, como la fracción de volumen de sólidos y la estabilidad coloidal. El espesor de la capa se incrementa con el incremento de la velocidad de retirada y el incremento de la viscosidad de la suspensión [89], mientras que el tiempo de contacto no es relevante en este caso. La desventaja de este método es que no existe un interacción directa entre el material a recubrir y la capa depositada, por lo que la adherencia de la capa no será buena. En la Figura 2-37 se resume el mecanismo de recubrimiento pelicular.

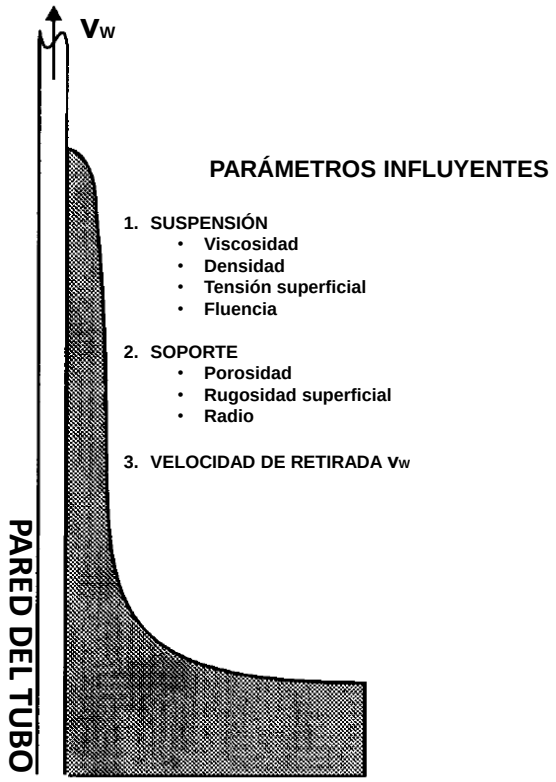


Figura 2-37. Resumen del principio y los parámetros influyentes en el modo recubrimiento pelicular del dip coating.

El fenómeno de la mojabilidad es especialmente importante en el film – coating, cuando la acción de la capilaridad del substrato se suprime. La situación de equilibrio que existe después de que un líquido se ponga en contacto con un substrato liso y homogéneo depende del balance entre las energías libres de cohesión y de adhesión que estén involucradas. Se pueden identificar tres casos:

- Mojabilidad parcial: el fluido tiene un ángulo de contacto θ con la superficie; el contacto o la línea de mojado es el círculo en el substrato donde el sólido, el líquido y la fase vapor se juntan.

- No mojabilidad: el ángulo de contacto es 180 º.
- Mojabilidad total: el ángulo de contacto es 0 º.

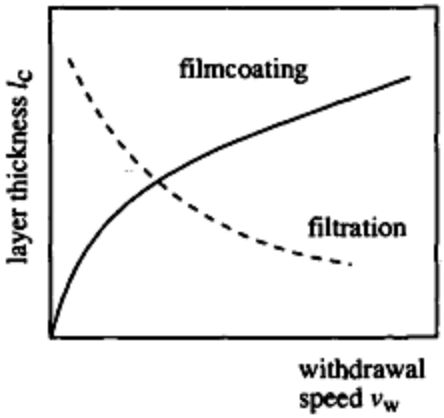


Figura 2-38. Espesor de la capa en función de la velocidad de retirada tanto para el mecanismo de filtración coloidal como para el film-coating.

El espesor de la capa es función de la velocidad de retirada en ambos mecanismos, filtración coloidal y film-coating. La disminución de este espesor en el mecanismo de filtración capilar es causa de la disminución del tiempo de contacto al incrementar la velocidad de retirada (Figura 2-38).

2.2.4.2 Sol-gel

El procedimiento sol-gel (Figura 2-39) es uno de los métodos más apropiados para la preparación de capas porosas cerámicas y se ha convertido en los últimos años en el más importante debido a los buenos resultados que proporciona. Las principales características de este método son la capacidad para obtener espesores de tan solo unas micras, la obtención de membranas homogéneas y de diversos óxidos metálicos y la posibilidad de obtener diámetros de poro en función de la especie que queramos retener. Por ese motivo, se ha convertido en el método más utilizado para la obtención de membranas mesoporosas y microporosas. El procedimiento sol-gel aplicado a procesos de producción de membranas cerámicas incluye la síntesis del sol, aplicación de la capa, secado y tratamiento térmico. Aunque cada uno de los pasos constituyentes del proceso pueden ser críticos, se cree que las propiedades finales de la membrana están determinadas en gran parte por la estructura y la química del sol.

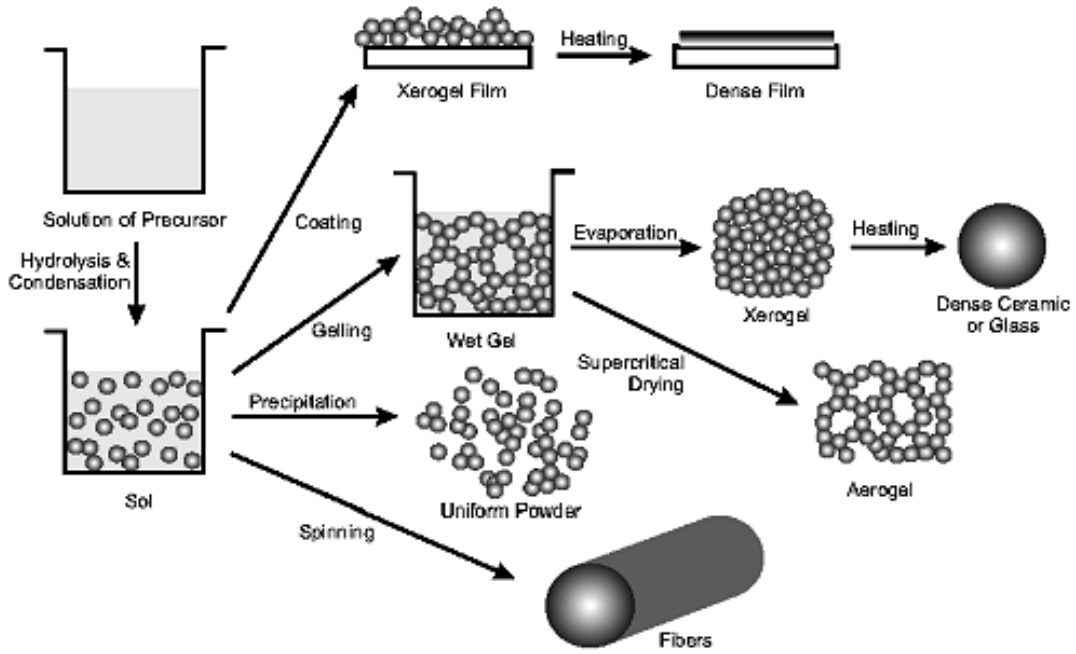


Figura 2-39. Pasos en el proceso sol-gel para controlar la morfología del producto final.

Esta técnica permite obtener materiales cerámicos a partir de una disolución. Las partículas de partida son más pequeñas, de unos pocos nanómetros, que con el uso de las técnicas tradicionales, debido a que son obtenidas por hidrólisis de compuestos órganometálicos u oxidación de sales. Es por ello que las cerámicas obtenidas son más densas y con mayor resistencia a la compresión. Así mismo, las imperfecciones son más pequeñas y menos frecuentes que cuando se usan los otros métodos; de hecho, presentan escasas grietas e inferiores a una micra en tamaño.

Básicamente, el procedimiento sol-gel es un proceso general que convierte una solución coloidal o polimérica, llamada sol, en una sustancia gelatinosa llamada gel. Un sol es una dispersión estable de partículas nanométricas, mientras que un gel es un material semisólido con una estructura en red de partículas interconectadas o aglomerados que se produce cuando el disolvente se evapora. Este proceso conlleva reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos o sales disueltas en agua o disolventes orgánicos. Primeramente, se prepara un sol estable a partir de un precursor, seguido de la adición, si es necesario, de binders o modificadores de la viscosidad. El sol es posteriormente depositado sobre un soporte poroso formándose una capa como resultado de las fuerzas de capilaridad. Esto es seguido por la etapa de gelación de la capa que, tras el secado, forma un gel que es el precursor de la membrana cerámica antes del sinterizado. La transición de sol a gel consiste en la formación de agregados que van creciendo por las colisiones entre las partículas. Estas colisiones se ven favorecidas en el proceso de secado, debido a la evaporación de agua. Así, los agregados se van condensando poco a poco hasta formar un gel.

En la Figura 2-40 se muestran los pasos generales involucrados en el proceso sol-gel para el desarrollo de membranas cerámicas.

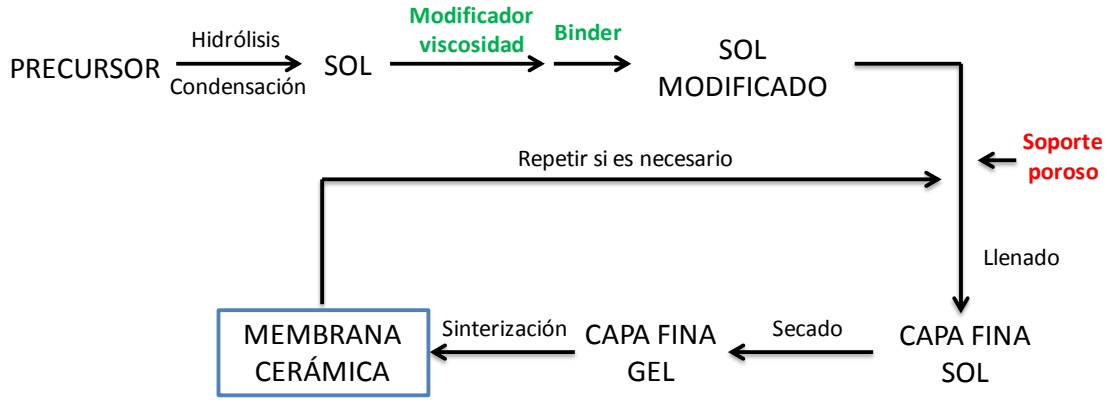


Figura 2-40. Diagrama de flujo del proceso simplificado para la realización de membranas cerámicas mediante el procedimiento sol-gel.

En términos generales, un coloide es una suspensión en donde la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm) que la fuerza de gravedad es despreciable y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como las atracciones de Van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que muestra un movimiento Browniano, una trayectoria aleatoria debido al impulso facilitado por las colisiones con las moléculas del medio de suspensión. Un sol, es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Este tipo de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas a partir de las cuales se pueden fabricar materiales cerámicos. En el proceso sol-gel los precursores o compuestos de partida para la preparación de un coloide consisten en un elemento metálico rodeado de varios ligantes. En la Figura 2-41 se muestra una lista de los ligantes más comúnmente utilizados.

Los precursores denominados alcóxidos metálicos son los más populares porque reaccionan rápido con agua. Esta reacción se denomina hidrólisis debido a que el grupo hidroxilo se encuentra pegado al átomo metálico.

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{-}M(OR)_3 + ROH$$

R representa a un grupo alquilo (si R es el grupo alquilo, entonces OR es un grupo alcóxido), y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y la catálisis presente, la hidrólisis puede ser completa, de modo que todos los grupos OR son reemplazados por OH, o incompleta, donde el metal es parcialmente hidrolizado.

$$M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH \text{ (Hidrólisis completa)}$$

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación en la que se libera una molécula pequeña:

$$(OR)_3M\text{-}OH + HO\text{-}M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + H_2O \text{ (oxolación)}$$

ó

$$(OR)_3M\text{-}OR + HO\text{-}M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + ROH \text{ (alcoxolación)}$$

Si este tipo de reacción continua hasta construir moléculas cada vez más grandes, este proceso de denomina polimerización.

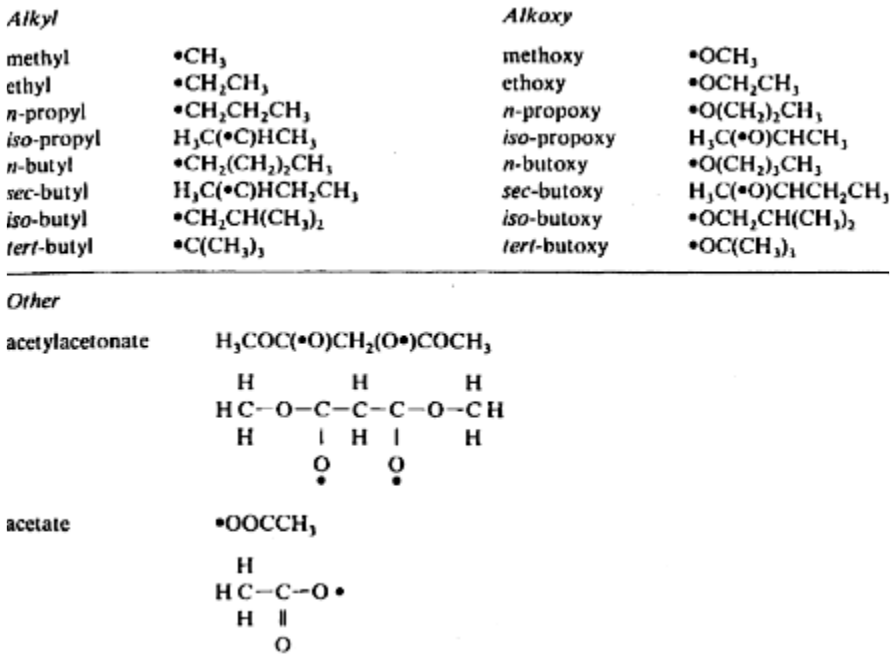


Figura 2-41. Ligantes más comúnmente utilizados.

Un polímero es una molécula muy grande (macromolécula), formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. El número de enlaces que un monómero puede formar se llama funcionalidad (f). Si se considera un átomo metálico, M, con cuatro ligantes, $MR_2(OH)_2$, de los cuales dos son grupos R no reactivos y dos grupos hidroxilo

reactivos, este compuesto puede polimerizar solo en cadenas lineales o anillos (Figura 2-42). Si una unidad polifuncional con f>2 está presente, las cadenas pueden unirse por entrecruzamiento para dar lugar a una estructura tridimensional.

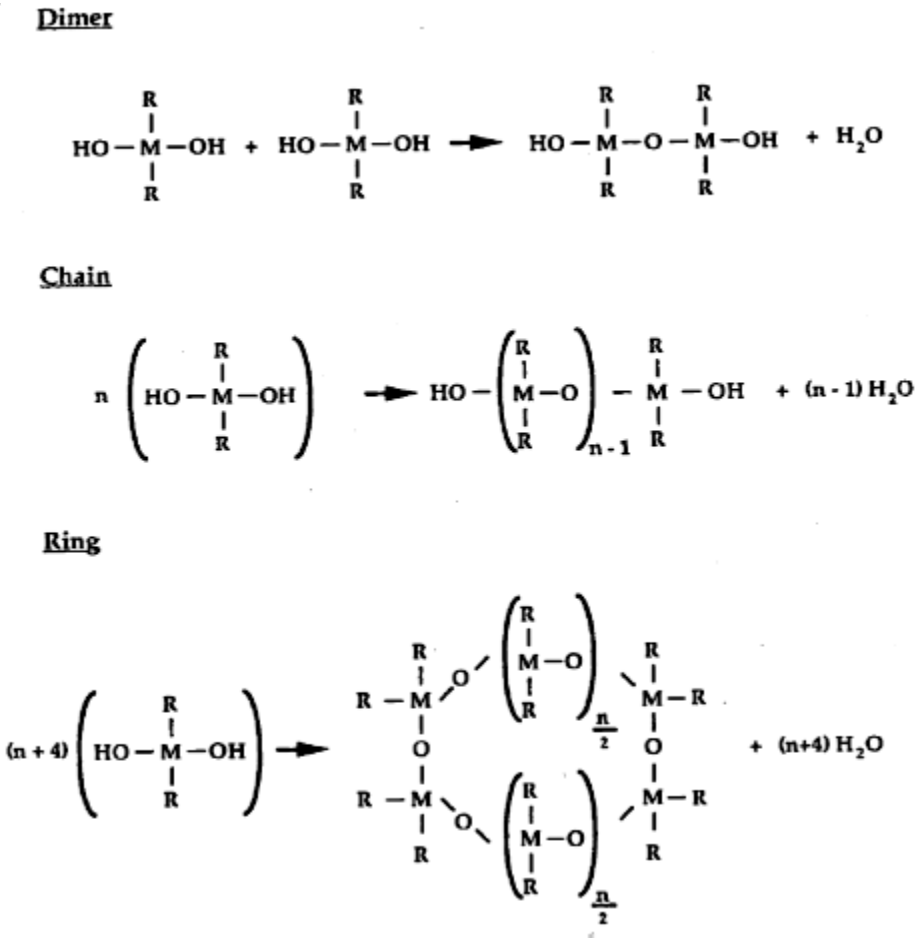


Figura 2-42. Formación de cadenas y anillos de un monómero bifuncional (f=2): (a) dímero; (b) cadena; (c): anillo.

Como se muestra en la Figura 2-43 , y atendiendo a todo lo explicado con anterioridad, son dos rutas principales de síntesis las que están descritas en la literatura [90], que difieren en la estructura obtenida del sol y que se utilizan para la preparación de membranas mediante el procesamiento sol-gel.

- La *ruta coloidal*, basada en la química coloidal en medio acuoso, en la que una sal metálica o alcóxido es mezclado con agua para formar un sol. El sol se reviste sobre el soporte de la membrana donde forma un gel coloidal. Los soles coloidales son usados generalmente en la producción de membranas mesoporosas.

- La *ruta polimérica*, que está basada en la química de los precursores organometálicos en disolventes orgánicos. El sol formado se reviste sobre el soporte de la membrana donde forma un gel polimérico. Los soles poliméricos se utilizan para la formación de membranas microporosas.

Los diferentes pasos envueltos en el proceso de ambas rutas influencian la estructura porosa final.

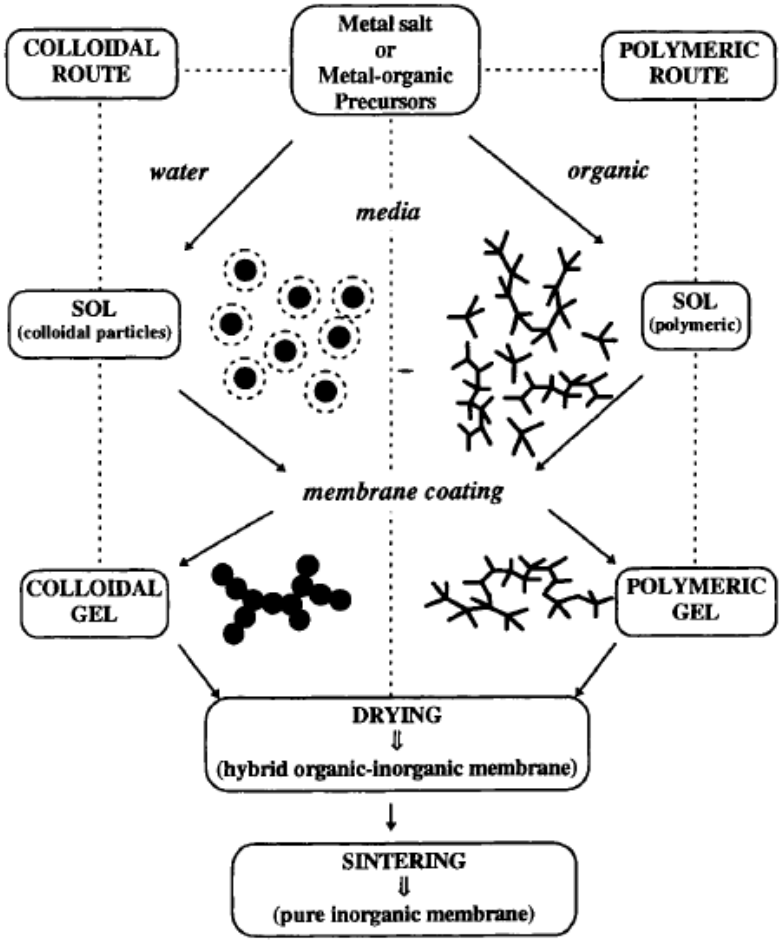


Figura 2-43. Diagrama de las dos rutas sol-gel utilizadas para la preparación de membranas inorgánicas.

El éxito de la ruta sol-gel para la obtención de un sol estable con unas propiedades requeridas depende en la habilidad para controlar los procesos de hidrólisis y condensación. El control de las velocidades de estos procesos se realiza a través del control de varios parámetros, como son: el tipo de precursor, el radio de hidrólisis, el uso de inhibidores, los mecanismos de crecimiento de las partículas, el tipo de sol polimérico y el tipo de disolvente empleado.

2.2.4.2.1 Ruta coloidal

En términos generales, la ruta coloidal comienza por una sal metálica u alcóxido que, tras su hidrólisis, forma una suspensión coloidal de óxidos e hidróxidos metálicos con formación de grupos crecientes que debido a colisiones condensan para formar un gel [91]. Las características del gel coloidal así obtenido dependen del potencial zeta de las partículas del sol, que es controlado cambiando el pH y la concentración del precursor o fuerza iónica. Esta ruta consta de dos pasos principales: la formación de precipitados de especies hidroxiladas a partir de la hidrólisis y condensación de los precursores, y la peptización de estas especies a través de electrolitos ácidos o básicos [38].

La formación de partículas coloidales se produce mediante hidrólisis y condensación de sales metálicas o alcóxidos metálicos en un medio acuoso. Se añade un óxido hidratado a una cantidad no estequiométrica de agua y precipita un sol que consiste en partículas gelatinosas de hidróxido. La velocidad de hidrólisis es rápida y las partículas coloidales obtenidas están generalmente en el rango de 5 a 15 nm.

Los coloides finos obtenidos mediante esta ruta necesitan ser estabilizados (peptización) con un electrolito como un ácido para evitar la agregación de partículas en el medio líquido de dispersión. La peptización proporciona grupos H^+ que rompen los precipitados generando una carga superficial positiva que favorece la repulsión electrostática entre las partículas, con lo que la dispersión (sol) se mantiene estable.

Hidrólisis

La química acuosa de una sal metálica es algo compleja debido a las reacciones de hidrólisis que se dan y que convierten los iones en nuevas especies iónicas o en precipitados. Cuando se disuelve en agua un catión metálico M^{Z+} éste es solvatado (asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto) por las moléculas de agua que lo rodean según la Reacción 2-1.

$$M^{Z+} + :OH_2 \rightarrow [M \leftarrow :OH_2]^{Z+}$$

Reacción 2-1. Solvatación de un catión metálico en agua.

Dependiendo de la acidez del agua y, por consiguiente, de la magnitud de transferencia de carga, se establece el equilibrio denominado hidrólisis que se muestra en la Reacción 2-2.

$$[M(OH_2)]^{Z+} \leftrightarrow [M-OH]^{(Z-1)} + H^+ \leftrightarrow [M=O]^{(Z-2)} + 2H^+$$

Reacción 2-2. Equilibrio de hidrólisis.

El catión puede estar unido dependiendo del pH y de la relación carga/radio del catión a grupos OH_2, OH^- y O^{2-}. La ecuación 1 define estos tres tipos de ligantes presentes en un medio acuoso no complejante.

- Ligantes acuo M-(OH_2)
- Ligantes hidroxo M-OH
- Ligantes oxo M=O

La formación de estos tres tipos de ligantes puede ser resumida de un modo cualitativo usando el diagrama carga-pH (Figura 2-44).

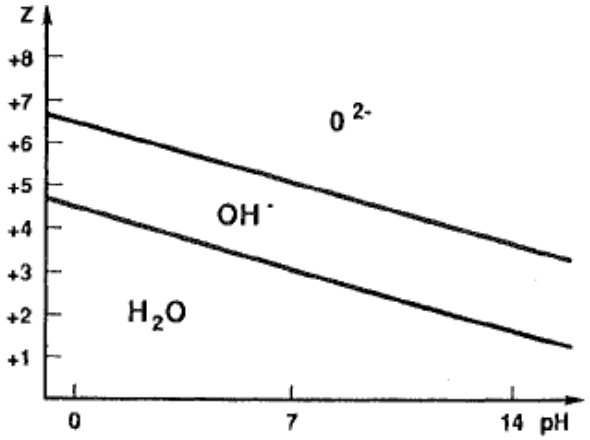


Figura 2-44. Diagrama carga (Z)–pH.

Este diagrama muestra que los cationes de baja valencia (z<+4) dan lugar a complejos acuo-hidroxo y/o hidroxo para todo el rango de pH, mientras que los cationes de alta valencia (z<+5) forman complejos oxo-hidroxo y/o oxo para el mismo rango de pH. Los cationes tetravalentes están en límite y por eso pueden formar cualquiera de los posibles complejos.

Condensación

La condensación en un medio acuoso tiene lugar siguiendo una cinética muy rápida basada en la Reacción 2-3 y Reacción 2-4.

- Olación (sustitución nucleofílica): se forma un puente hidroxi (- OH -) entre dos centros metálicos.

$$M\text{-}O^{\delta-}H + M^{\delta+}\text{-}O^{\delta+}H_2 \rightarrow M\text{-}OH\text{-}M + H_2O$$

Reacción 2-3. Olación.

- Oxolación (adición nucleofílica con o sin una liberación del grupo OH): se forma un puente oxo (- O -) entre dos centros metálicos.

$$M\text{-}OH + OH\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$$

Reacción 2-4. Oxolación.

De acuerdo con el tipo de precursor descrito previamente, la condensación con los iones oxo solo puede ocurrir vía adición cuando el precursor es insaturado mientras que la condensación no puede ocurrir con los iones acuo porque no hay grupo entrante disponible. Teniendo en cuenta el diagrama carga - pH es necesario moverse en el dominio hidroxo para obtener especies condensadas. Esto se realiza adicionando una base o un agente oxidante a los iones acuo o añadiendo un ácido o un agente reductor a los iones oxo. Por todo lo anteriormente explicado, el pH es un parámetro clave para los precursores procesados en medio acuoso. Los cationes metálicos aluminio, titanio y zirconio pertenecen o pueden ser desplazados a través de una variación de pH en el área de los complejos hidroxi del diagrama carga–pH.

Se ha observado que las especies hidroxiladas capaces de producir reacciones de precitación y condensación en un medio acuoso se pueden obtener también de la hidrólisis de alcóxidos metálicos con un exceso de agua. Estos alcóxidos metálicos (compuestos organometálicos) tienen una estructura $M(OR)_n$, donde M = Si, Ti, Al, Zr y OR = OC_nH_{2n+1}.

Los precipitados obtenidos en la primera etapa, tras las reacciones de hidrólisis y condensación, se transforman en un sol estable gracias a una reacción de peptización usando electrolitos ácidos o básicos. Después de la adición de los apropiados ligantes orgánicos, si es necesario, este sol puede ser usado directamente para la formación de membranas soportadas.

La transición de sol a gel consiste en la formación de agregados que van creciendo por las colisiones que se producen entre las partículas. En el proceso de secado estas colisiones se ven favorecidas, ya que se produce la evaporación de agua. Los agregados se van condensando poco a poco hasta formar un gel [91].

Empaquetamiento de partículas coloidales

Cuando se producen las capas de gel, los soles correspondientes contienen partículas individuales rodeadas o por una barrera estérica o por una doble capa eléctrica responsable de las repulsiones entre las partículas y de la estabilidad del sol [92]. Es la teoría DLVO la que describe la evolución de las suspensiones coloidales de óxidos metálicos en presencia de electrolitos [61, 93]. El grado de agregación de las partículas de óxido metálicas en el sol se determina mediante el potencial Z que resulta de la doble capa eléctrica alrededor de cada partícula. Esta doble capa se produce por la

reacción ácido-base (peptización) en la intercara partícula/agua debido al comportamiento anfótero de las superficies de los óxidos metálicos. En este sentido, la intensidad de las fuerzas de repulsión depende esencialmente del pH y la naturaleza y concentración del electrolito. Como se muestra en la Figura 2-45 , la intensidad de la interacción de las fuerzas entre partículas tiene un efecto directo en la porosidad residual de la capa de gel resultante del revestimiento del correspondiente sol.

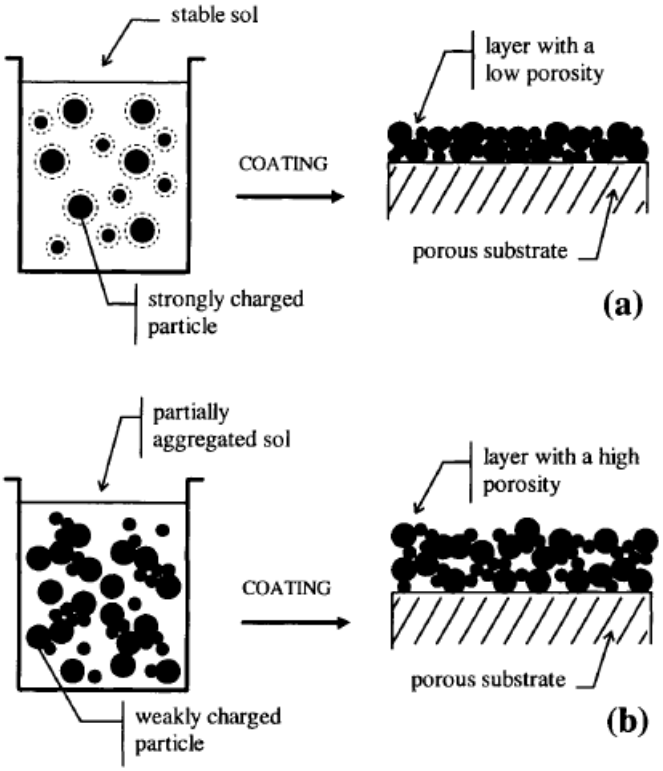


Figura 2-45. Influencia de la estabilidad del sol coloidal en la estructura porosa de las capas de gel: (a) sol estable con partículas no agregadas; (b) sol parcialmente agregado con partículas débilmente cargadas.

Un efecto estérico fuerte o una fuerte barrera de repulsión entre partículas en la etapa del sol da lugar a un empaquetamiento denso de partículas durante la formación del gel y una perfecta disposición de las esferas (densidad en verde = 0,76 densidad teórica). En este caso se obtienen materiales con bastante baja porosidad (≤30%) y capaces de densificar rápidamente a alta temperatura. Para interacciones más débiles puede ocurrir una agregación parcial en el sol. En este caso se obtiene un volumen poroso alto en la capa del gel y consecuentemente, en el material de la membrana resultante. Estos dos efectos han sido observados en la preparación de membranas cerámicas con estructuras mesoporosas [94].

Sin embargo, el segundo parámetro que puede afectar a la estructura porosa de las membranas es la temperatura de sinterización. En el caso de las membranas con una estructura cristalina obtenida de

soles de partículas, se observa generalmente un fenómeno de crecimiento de grano y un proceso de coalescencia de poros a medida que aumenta la temperatura de sinterización [38].

La ruta sol – gel coloidal ha sido muy utilizada para la obtención de membranas y para la obtención de materiales cerámicos con aplicaciones especiales [95, 96]. Por esta ruta se pueden obtener membranas de γ-Al_2O_3 a partir de la obtención de soles de boehmita γ-AlOOH [97].

Además, existen otro tipo de membranas que se pueden obtener por esta ruta, como las de ZrO_2, con tamaño de poro de aproximadamente 4 nm, RuO_2-TiO_2, $BaTiO_3$, etc [38].

2.2.4.2.2 Ruta polimérica

La química envuelta en la ruta sol-gel polimérica está basada en la llamada polimerización inorgánica [90, 98, 99]. Esta ruta consiste en la hidrólisis de precursores organometálicos en un medio orgánico como alcohol (con una pequeña cantidad de agua), que lleva a la formación de especies intermedias solubles que, a su vez, experimentan una condensación de los puentes de oxígeno para formar una solución viscosa de polímeros órgano-metálicos o soles poliméricos. En esta ruta, a diferencia de la anterior, la hidrólisis debe ser muy lenta, añadiendo sucesivamente pequeñas cantidades de agua [4]. Por un adecuado control, los clusters poliméricos crecen en la fase sol hasta la gelificación como resultado de la polimerización.

En la mayoría de los casos este proceso trata con la polimerización de alcóxidos metálicos en alcohol siguiendo las siguientes reacciones.

Hidrólisis

Durante la hidrólisis los grupos alcóxido (-OR) son reemplazados mediante un ataque nucleofílico del átomo de oxígeno de una molécula de agua liberando alcohol y formándose un hidróxido metálico (Reacción 2-5).

$$M(OR)_z + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{z-1} + ROH$$

Reacción 2-5. Hidrólisis.

Policondensación

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante reacciones de condensación, las cuales pueden continuar hasta construir moléculas cada vez más grandes por el proceso denominado polimerización.

- *Oxolación*: condensación entre dos especies metálicas hidroxiladas que da lugar a enlaces M-O-M bajo la liberación de agua (Reacción 2-6).

$$2M(OH)(OR)_{z-1} \rightarrow (RO)_{z-1}M\text{-}O\text{-}M(OR)_{z-1} + H_2O$$

Reacción 2-6. Oxolación.

- *Alcoxolación*: condensación entre un hidróxido y un alcóxido que da lugar a enlaces M-O-M bajo la liberación de un alcohol (Reacción 2-7).

$$M(OH)(OR)_{z-1} + M(OR)_z \rightarrow (RO)_{z-1}M\text{-}O\text{-}M(OR)_{z-1} + ROH$$

Reacción 2-7. Alcoxolación.

Ya que la mayoría de los alcóxidos metálicos que contienen grupos alquilo alifáticos son realmente compuestos coordinados y no moléculas simples, las reacciones decritas anteriormente deben ser consideradas como algo simplificado.

Las capas de geles poliméricos se producen debido al crecimiento polimérico secuencial en el sol, que da lugar a una red tridimensional en la etapa del gel. Una vez comienza la hidrólisis, las reacciones de policondensación empiezan también a producirse, y como consecuencia la viscosidad del sistema aumenta rápidamente. Esto indica que la red tridimensional empieza a crecer. La red colapsa y contrae gradualmente debido a la eliminación del disolvente. Esto da lugar a un reticulado (juntarse cadenas adyacentes mediante la creación de un enlace colvalente) adicional cuando los grupos alcoxi e hidroxi que no han reaccionado entran en contacto. Si no ocurre la separación de fase se espera que los geles poliméricos continúen colapsando y uniéndose hasta que puedan resistir la acción compresiva producida por la tensión superficial (momento en el que la porosidad se crea).

Durante este proceso de consolidación, el tamaño y la estructura de los poros creados en la capa revestida dependerán de la estructura de cada agrupación pequeña de átomos (a partir de ahora referidos como cluster) individual resultante de la polimerización.

Los alcóxidos de silicio presentan unas reacciones de hidrólisis y condensación muy lentas en comparación con otros alcóxidos de aluminio, titanio y zirconio que se usan generalmente para la preparación de membranas. Por ello, se usan catálisis ácidas o básicas en el caso de los alcóxidos de silicio, mientras que son aconsejables métodos para el control de la hidrólisis con otros alcóxidos metálicos de transición.

Agregación de clusters

Se ha demostrado en la literatura [100, 101] que se pueden obtener clusters tanto débilmente como altamente ramificados como resultado de las condiciones de hidrólisis y condensación

(concentración del precursor, catálisis ácida o básica) aplicadas a los precursores moleculares en la etapa del sol.

Como se muestra en la Figura 2-46, los clusters poco ramificados pueden interpenetrar durante el colapso del gel dando lugar a un material microporoso debido al material altamente compacto. Por otro lado, los clusters altamente ramificados no son capaces de interpenetrar debido al impedimento estérico. En este caso la porosidad residual se mantiene entre los clusters colapsados dando lugar a materiales micro o mesoporosos. Este fenómeno se ha observado principalmente en las membranas de sílice preparadas a partir de alcóxidos de silicio.

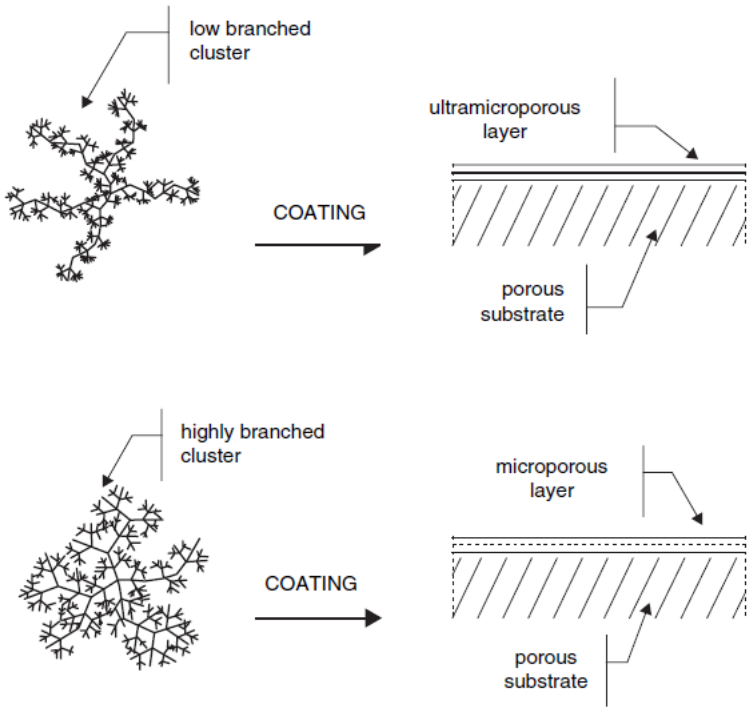


Figura 2-46. Influencia de las estructuras de los clusters de los soles poliméricos en la porosidad de las capas recubiertas: (a) empaquetamiento de clusters interpenetrados poco ramificados; (b) empaquetamiento de clusters no interpenetrados altamente ramificados.

Utilización de agentes plantilla

Un enfoque más reciente para preparar estructuras porosas a medida en membranas inorgánicas ha sido el uso del efecto plantilla de los grupos o moléculas orgánicas incorporadas a los geles durante la transición de sol a gel. El papel de estos grupos o moléculas es generar una porosidad residual después de ser quemados durante el tratamiento térmico. En este caso se anticipa un tamaño de poro basado en el tamaño de la molécula orgánica plantilla. El volumen y el tamaño de poro (micro, meso o macroporoso) puede ser afectado por la naturaleza y el tamaño de la plantilla. En la Figura 2-47 se recrea la estructura de la porosidad residual quemando las plantillas orgánicas incorporadas en la capa

del gel. En la literatura se ha reportado recientemente la preparación de membranas usando esta técnica [102].

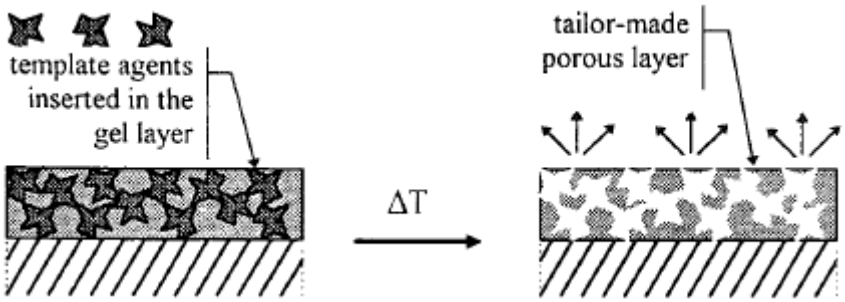


Figura 2-47. Formación de membranas porosas a medida mediante la inserción y la descomposición térmica de agentes plantilla en la capa del gel.

2.2.4.3 Defectos

Un defecto en una capa o soporte poroso es un característica microestructural o textural que dificulta la aplicación de una membrana funcional sin defectos. Estos defectos son grietas o microgrietas en la capa o substrato, irregularidades en la rugosidad de la superficie, agujeros o huecos por donde se infiltra la capa o poros grandes como resultado del proceso de empaquetamiento de las partículas.

La magnitud de los defectos se considera significante o no dependiendo de la función de la membrana. En un subtrato para una membrana de ultrafiltración se pueden tolerar mayores defectos y mayor densidad de defectos que en una membrana para separación de gas. Los defectos más pequeños se pueden habitualmente reparar aplicando una capa superior con la misma o menor distribución de tamaño de poro.

Sin precauciones especiales, pueden aparecer varios tipos de defectos en la capa depositada sobre soportes porosos. Una insuficiente desaireación, puede provocar huecos como resultado de las burbujas de la suspensión (Figura 2-48 (a)). La Figura 2-48(b) muestra una micrografía de SEM de una capa con grietas debido a las diferencias en la expansión térmica. Las capas que son muy gruesas pueden tener patrones de grietas debido a las tensiones producidas en el secado por la contracción del material.

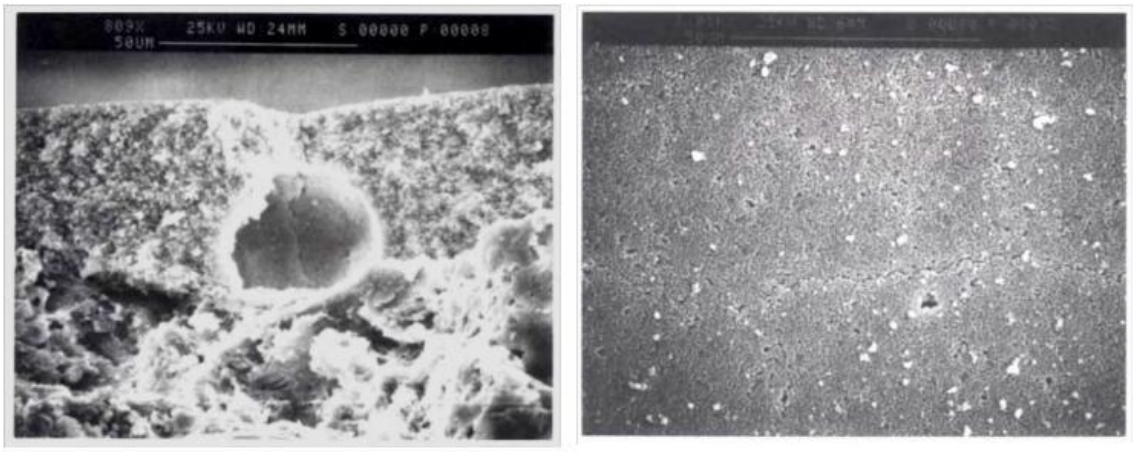


Figura 2-48. Defectos. (a) Hueco producido por una mala desaireación de la suspensión que se va a depositar; (b) Grietas debido a la diferencia en el coeficiente térmico de expansión del substrato y la capa.

En la Figura 2-49 se muestra un intento de aplicación de una capa de γ-Al2O3 mesoporosa sobre un susbtrato con grietas mediante filtración coloidal de un sol de boehmita sin aditivos. Se observa que en las regiones donde hay grietas, no se ha desarrollado ninguna capa de boehmita, además, donde hay capa ésta muestra agujeros.

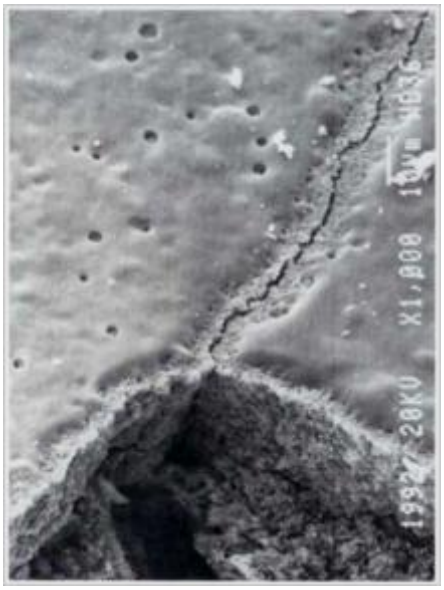


Figura 2-49. Grietas.

2.2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Actualmente, con el creciente desarrollo de membranas cerámicas más complejas y sofisticadas, hay una necesidad de una mejor comprensión de la estructura de las membranas y de la influencia de ésta en los mecanismos involucrados en procesos de separación. La información de las características de la membrana es esencial para elegir la apropiada para una aplicación específica, controlando la calidad de la membrana, los parámetros involucrados en el proceso de preparación o los mecanismos de transporte. En la literatura existen "reviews" y capítulos de libros que listan las técnicas de caracterización de membranas [20, 103, 104] y se ha estudiado con énfasis la relación entre el mecanismo de síntesis de la membrana, su microestructura o propiedades morfológicas y de permeabilidad.

Los parámetros de caracterización se dividen en dos grandes grupos: parámetros estructurales, que están relacionados con la morfología de las membranas, y parámetros funcionales. En la Tabla 2-7 se resumen los parámetros básicos.

Tabla 2-7. Parámetros relacionados con la morfología y rendimiento de las membranas.

Parámetros estructurales (E)	Parámetros funcionales (F)
Distribución de tamaño de poro	Permeabilidad
Morfología y tamaño medio del poro	Coeficientes de retención
Tortuosidad	Afinidad específica para la adsorción
Porosidad en volumen	Coeficientes de difusión efectiva
Espesor de capa	
Rugosidad superficial	
Área superficial	

Para determinar todos estos parámetros se dispone de una serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas ,recogidas las más importantes en la Tabla 2-8, que permiten evaluar las distintas propiedades de las membranas [105].

Tabla 2-8. Métodos de caracterización y parámetros característicos.

Método y tamaño de poro	Característica	E/F
Adsorción-desorción 2-50 nm	Distribución de tamaño de poro BET	E
Microscopía electrónica (SEM, TEM, AFM) > 1,5 nm	Espesor de capa Porosidad superficial Distribución de tamaño de poro Análisis estructural cualitativo	E
Medidas de flujo	Radio de poro hidraúlico Flujo en agua pura	F
Test de retención de solutos Poros micro/macro	Valor de cut-off	F
Técnicas de desplazamiento de líquidos 2 nm – 20 mm	Distribución de tamaño de poro	F/E
Porosimetría de Hg 5 nm – 15 mm	Distribución de tamaño de poro	E
Termoporometría 2 – 30 nm	Distribución de tamaño de poro Forma del poro	E
Permoporometría 2-20 nm	Distribución del tamaño de poro	F/E

F: parámetro relacionado con la funcionallidad
E: parámetro estructural

2.2.5.1 Técnicas de microscopía

La microscopía puede aportar detalles visuales de la superficie de la membrana y la morfología de la sección transversal, proporcionando una mayor comprensión de la estructura de la membrana.

La microscopía óptica (resolución máxima de 0,5 μm) da una información macroscópica de la membrana y permite observar grandes defectos superficiales. Sin embargo, las técnicas que revelan la textura de la membrana son las técnicas no ópticas, como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía electrónica por emisión de campo (FESEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM).

2.2.5.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica por emisión de capo (FESEM)

En el SEM, un haz de electrones es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje hacia el vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan

entre ellos. Un campo eléctrico generado por unas placas se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que éstas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar, produciéndose imágenes como resultado de la interacción entre los electrones bombardeados y los átomos de la muestra. El SEM se utiliza para obtener aumentos de 10^5 y resoluciones de 5 nm. El FESEM permite llegar hasta resoluciones de 1,5 nm [106] con una amplia profundidad de campo, lo que permite el estudio de muestras rugosas. Esta mejora se debe a la fuente de los electrones, un cátodo frío en vez de una fuente termoiónica. En la Figura 2-50 se muestra una micrografía de FESEM de una membrana de dos capas, que consiste en un soporte macroporoso de α-Al_2O_3 y una capa de TiO_2 sobre éste. La membrana posee poros en el rango de ultrafiltración y la capa de TiO_2 tiene un espesor aproximado de 400 nm.

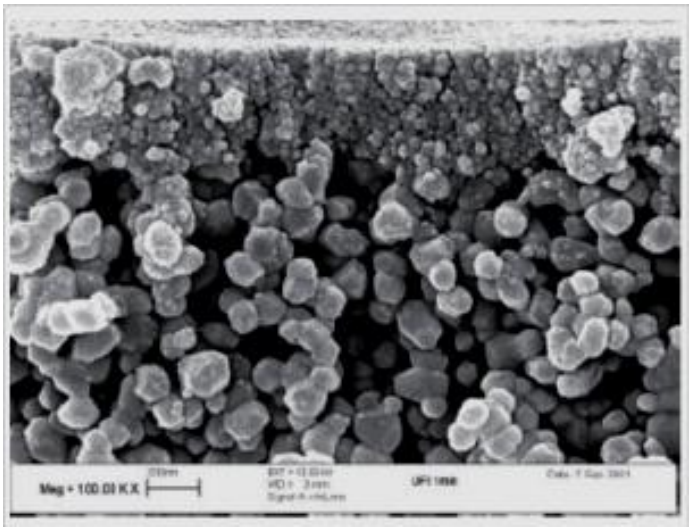


Figura 2-50. Imagen de FESEM de una membrana de UF sobre un soporte de alúmina [107].

Con la técnica FESEM, las muestras pueden ser observadas a un menor voltaje de aceleración. En la Figura 2-51 se comparan las micrografías de membranas meso y microporosas de sílice mediante las dos técnicas, donde se puede corroborar la mayor resolución obtenida con el FESEM.

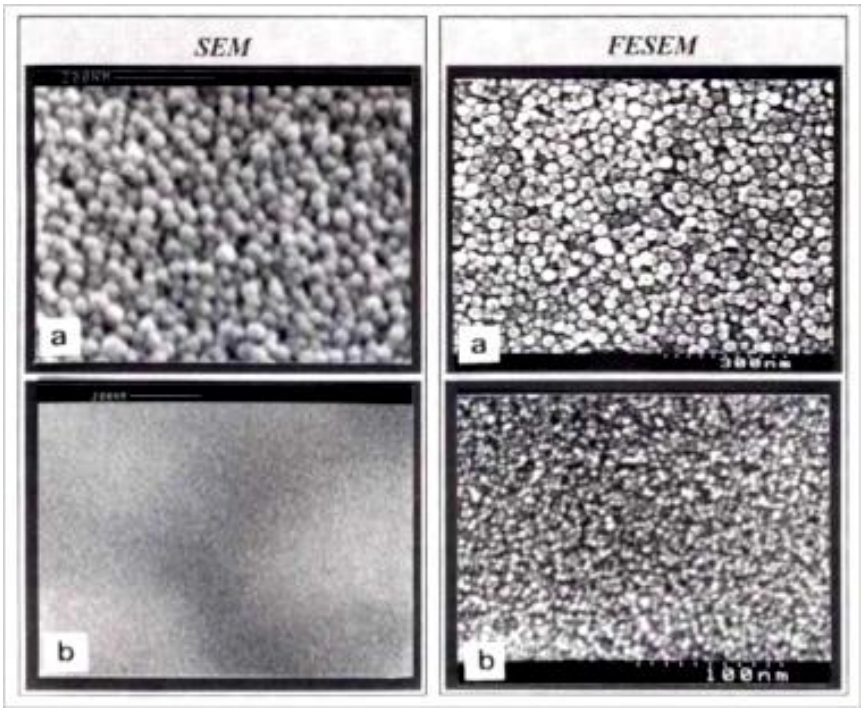


Figura 2-51. Micrografías de la superficie de membranas de sílice mediante SEM y FESEM: (a) membrana mesoporosa; (b) membrana microporosa.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) tiene aproximadamente 1 nm de resolución. Sin embargo, su uso está limitado ya que se necesitan muestras muy delgadas y su preparación puede dañar la estructura de la membrana [108]. Debido por lo tanto a las limitaciones en la preparación de la muestra, su resolución a efectos prácticos se restringe a 10 nm. En el TEM, los electrones que forman la imagen deben atravesar la muestra, por lo que esta técnica es solo capaz de analizar membranas delgadas no soportadas o membranas soportadas despegadas del soporte [106]. Mediante esta técnica se tiene acceso a dos tipos de imágenes: una directa de la estructura de la muestra y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. Las imágenes de difracción que se obtienen son un conjunto de puntos con la simetría cristalina. La Figura 2-52 muestra un micrografía obtenida mediante TEM de una membrana multicapa que consta de un soporte macroporoso de α-Al_2O_3, dos capas intermedias mesoporosas de γ-Al_2O_3 y una capa activa microporosa de sílice.

Leenars et al [110], gracias a estudios realizados mediante TEM, han medido las dimensiones de las partículas de un sol de boehmita a partir del cual se obtienen membranas de alúmina de varios tamaños de poro.

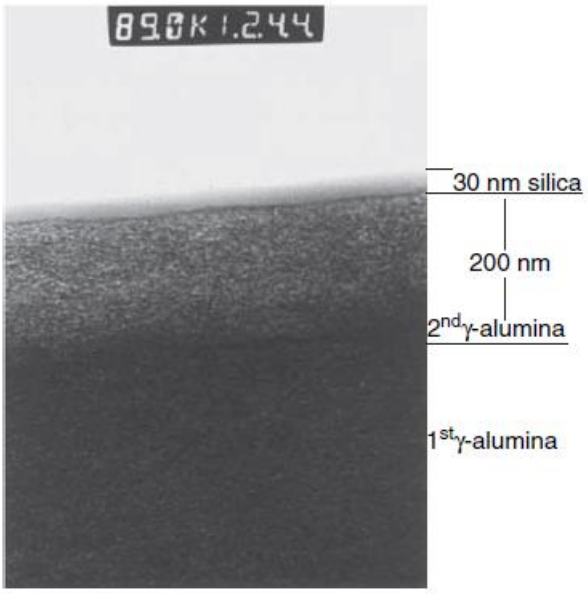


Figura 2-52. Micrografía de TEM de la sección transversal de una membrana Si(400) que muestra dos capas intermedias de γ-Al2O3 y una capa activa de sílice [109].

2.2.5.1.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica fue desarrollado en 1986 por Binning et al [111] y es una técnica de alta resolución que permite la observación directa de materiales tanto conductores como no conductores. Es muy atractivo para la caracterización superficial de las membranas en aire o incluso bajo líquidos [112, 113]. Además, la ventaja principal frente a la microscopía electrónica es que no es necesario ningún tipo de preparación de la muestra antes de la observación en el microscopio [114].

La AFM es una técnica relativamente nueva, pero su aplicación al campo de las membranas sintéticas (y también a las biológicas) se está extendiendo muy rápidamente [115, 116, 117].

Una punta afilada con un diámetro más pequeño que 100 Å barre la superficie de la membrana. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra se producen interacciones tipo London – Van der Waals entre los átomos en la punta y la superficie de la muestra [118]. Son estas fuerzas las que son detectadas dando lugar a una línea o perfil de la superficie. En general, en la técnica se aplica una fuerza constante entre la punta y la superficie y ésto da una imagen de la superficie en una dirección determinada.

La superficie de la membrana puede ser escaneada en aire sin ningún pretratamiento [114], lo que supone una ventaja frente al microscopio electrónico, que necesita vacío para su funcionamiento. Los escáneres de líneas obtenidas no solo revelan la posible posición y el tamaño de poro, también indican la rugosidad y ondulaciones de la superficie (la rugosidad de la membrana está relacionada con la posibilidad de ensuciamiento de la superficie [119], debido a que se pueden obtener datos de alturas

(imágenes en 3 dimensiones), como se muestra en la Figura 2-53. Debido a esta rugosidad, es a menudo difícil obtener distribuciones de tamaño de poro cuando las ondulaciones de la superficie son del mismo orden o mayor que los tamaños de poro y las imágenes obtenidas son difíciles de interpretar. Sin embargo, la combinación de la AFM con la microscopía electrónica y otras técnicas puede proporcionar información muy útil.

Una desventaja frente al microscopio electrónico de barrido es el tamaño de la imagen obtenida. El AFM solo puede obtener imágenes del orden de micrómetros en altura y un área de barrido máxima de alrededor de 150 x 150 μm. Además, mientras el SEM puede realizar un barrido en tiempo real, el AFM necesita varios minutos (aunque se obtiene mejor resolución).

Esta técnica ha sido utilizada por Z. Zeng et al [120, 121] para evaluar los efectos producidos en la morfología superficial de membranas al variar la composición de éstas. Se ha comprobado de estos trabajos que en membranas compuestas por varios materiales, la existencia de TiO_2 disminuye la rugosidad. Sin embargo, la presencia de SiO_2 provoca el efecto contrario, ya que afecta fuertemente al empaquetamiento de las partículas.

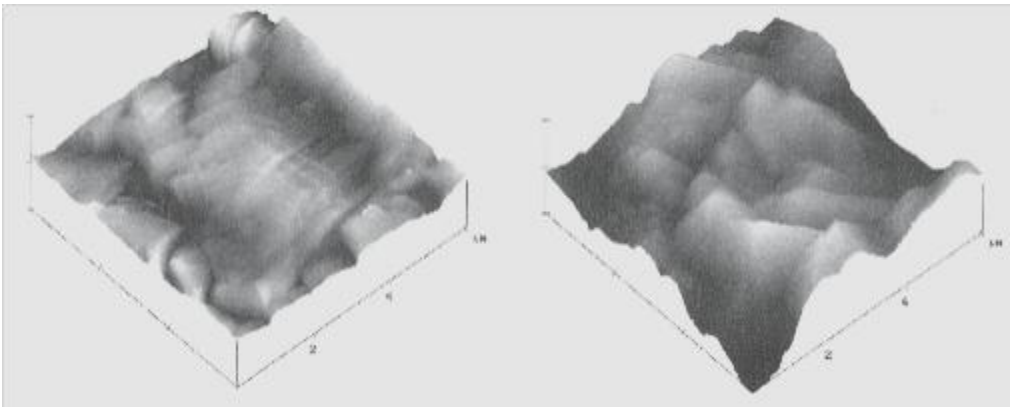


Figura 2-53. Imágenes tridimensionales de topografía AFM de (izquierda) una membrana simétrica y (derecha) una membrana asimétrica, en donde se observa la rugosidad de la superficie.

2.2.5.2 Técnicas de desplazamiento de líquidos

Los métodos para determinar el tamaño y distribución de poros en membranas monitorizando la permeabilidad de un líquido han estado disponibles durante muchos años [122]. Todas las técnias de desplazamiento de líquidos son similares y están basadas en el mismo principio físico. Se pueden clasificar en dos métodos: el método de punto de burbuja y de desplazamiento de líquidos.

2.2.5.2.1 Método del punto de burbuja

Esta técnica consiste en medir la presión necesaria para forzar la entrada de aire en una membrana llena de líquido. La parte inferior de la membrana está en contacto con el aire y, cuando la presión de aire se va gradualmente aumentando, las burbujas de aire penetran en la membrana a una cierta presión. La ecuación de Laplace (Ec. 2-8) define la presión y el diámetro de poro.

$$r_p = \frac{-2\gamma cos\theta}{\Delta P} \qquad \textit{Ec. 2-8}$$

donde es el radio del poro y la tensión superficial en la intercara líquido/aire ($\gamma_{(agua/aire)}$ = 72,3 10^{-3} N/m; $_{(t\text{-butanol/aire})}$ = 20,0 10^{-3} N/m; $_{(fluorocarbono/aire)}$ = 16,0 10^{-3} N/m).

El principio del método de punto de burbuja se muestra en la Figura 2-54. Se puede observar que la membrana está impregnada en un líquido que actúa de barrera. El flujo no puede ocurrir hasta que se aplique una presión igual a la presión capilar de los poros más grandes. Después de incrementar la presión hasta ese límite, el líquido es expulsado de los poros más grandes, permitiendo la entrada del aire. Incrementando más todavía la presión sucesivamente, cada vez se abrirán poros más pequeños para la permeación del aire. La penetración ocurrirá primero en los poros grandes y si la presión es conocida, el tamaño de poro se puede calcular entonces con la ecuación Ec. 2-8.

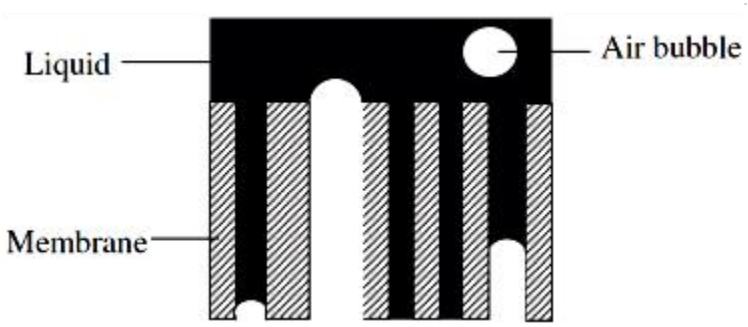


Figura 2-54. Principio del método de punto de burbuja.

La curva que se crea de esta manera del flujo ideal en función de la caída de presión tiene normalmente forma de S, como se muestra en la Figura 2-55 [122]. Las líneas discontinuas y sólidas indican la relación entre la presión aplicada y el flujo de aire en condiciones de membrana seca y húmeda, respectivamente. La primera burbuja de aire (inicio del flujo de aire) representa los poros más

grandes medidos a una presión determinada mínima. Cuando el flujo de aire medido es igual en condiciones secas que húmedas, se pueden determinar los poros más pequeños. Además, usando la Figura 2-55 y la ecuación de Laplace (Ec. 2-8) se puede determinar el tamaño y la distribución de poro. Este método es adecuado para la caracterización de macroporos y puede ser aplicado a membranas de ultrafiltración con poros de hasta 50 nm. Este método además es una técnica simple para caracterizar el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro en membranas mediante el incremento de la presión aplicada poco a poco. Sin embargo, una desventaja es que si se usan líquidos distintos se obtienen resultados diferentes. Además, la velocidad del incremento de la presión y la longitud de los poros puede influenciar los resultados.

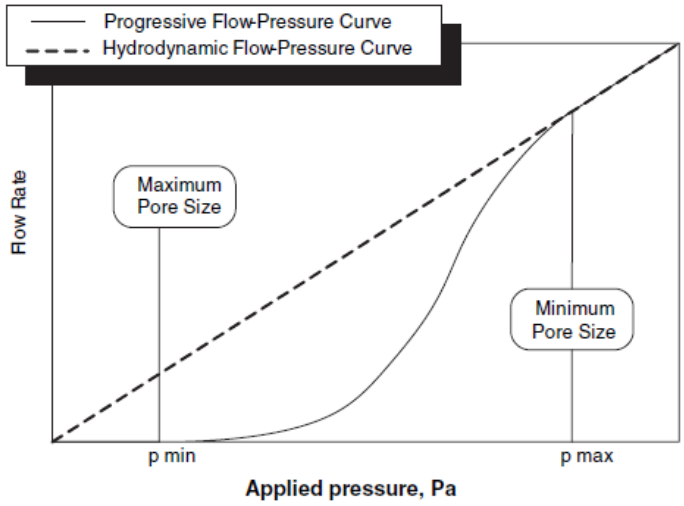


Figura 2-55. Curva teórica flujo ‑ presión para el método de punto de burbuja.

Normalmente se suele utilizar agua para la realización de este ensayo, sin embargo, debido a la baja tensión superficial que éstos poseen, es frecuente el uso de alcoholes e hidrocarburos, lo que resulta en una menor presión para desplazar al líquido.

Es importante comentar el hecho de que la membrana no debe tener ningún defecto, ya que si esto ocurriese, el método los determinaría como los poros más grandes y la primera burbuja aparecería a una presión mucho menor que la usual. De hecho, el método de determinación del punto de burbuja fue originariamente ideado como una herramienta de control de calidad para comprobar la integridad física de las membranas.

El método ha sido aprobado como un procedimiento ASTM y se usa en el control comercial por ordenador Coulter Porometer (Coulter Electronic Ltd) para tamaños de poro mayores que 0,44 μm [123, 124].

2.2.5.2.2 Desplazamiento líquido – líquido

Esta técnica es similar al punto de burbuja, exceptuando que en vez de aire, se utiliza un líquido para desplazar al líquido inicial.

Un líquido A humectante, el cual se mantiene en el interior de la estructura porosa gracias a las fuerzas capilares existentes, es desplazado por un fluido B (no miscible y con menos mojabilidad que A). El principio está basado de nuevo en la ecuación de Laplace, que determina el equilibrio mecánico en la intercara. El líquido A será desplazado por B siempre que la presión aplicada a B llegue al valor determinado por la ecuación de Cantor (Ec. 2-9).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \qquad \textit{Ec. 2-9}$$

La técnica consiste en medir la velocidad de flujo de B (J) (agua) a través de la membrana impregnada con A (isobutanol o mezcla de alcoholes y agua), en función de la diferencia de presión aplicada. A una cierta presión mínima los poros más grandes se vuelven permeables, mientras que los más pequeños no. Esta presión mínima depende mayoritariamente del tipo de material de la membrana (ángulo de contacto), tipo de permeado (tensión superficial) y el tamaño de poro. Cuando todos los poros se llenan con B, el flujo de líquido J a través de la membrana se vuelve directamente proporcional a la presión.

En este método la presión aplicada y el flujo a través de la membrana se miden simultáneamente, y los valores P_i y J_i se recogen en una curva que representa el flujo en función de la presión (Figura 2-56). Estos valores introducidos en la ecuación de Laplace (Ec. 2-8) dan directamente el radio de poro equivalente y la distribución de la permeabilidad (J_i/P_i) en función del radio de poro.

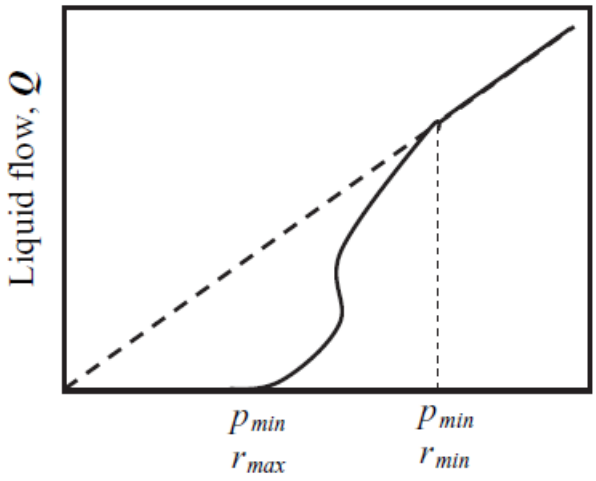


Figura 2-56. Flujo en función de la presión para una membrana con una distribución de tamaño de poro.

2.2.5.3 Métodos intrusivos

2.2.5.3.1 Porosimetría de mercurio

Esta técnica es una de las más populares y rápidas para la determinación del tamaño y distribución de poro en membranas cerámicas. Sin embargo, no es capaz de realizar diferenciaciones de tamaño de poro de distintas capas en sistemas asimétricos, ni de detectar grietas, pero es muy utilizado para sistemas monocapa o membranas no soportadas.

En este método, el mercurio (que es un líquido que no moja) es forzado a entrar en los poros de una muestra seca. Por cada presión aplicada, se determina el volumen de mercurio que entra en la estructura porosoa de manera muy precisa. La relación entre la presión y el radio del poro lo da la ecuación modificada de Laplace (ecuación de Washburn) [125] (Ec. 2-10).

$$r_p = \frac{-2\gamma cos\theta}{\Delta P} \qquad \textit{Ec. 2-10}$$

Donde r_p es el radio del poro en forma de capilar y ɣ la tensión superficial en la intercara líquido/aire. Cuando el mercurio no moja la membrana, el ángulo de contacto θ es mayor que 90 º, y el cosθ tendrá un valor negativo. Los valores ampliamente aceptados para los óxidos son $\theta_{Hg/oxido}$ =140 y $\gamma_{Hg/aire}$ =0,48 N/m. Estos valores pueden variar con las condiciones experimentales (material, temperatura) y pueden afectar los resultados. Son necesarias presiones muy altas para poros del rango nanométrico (un poro con un radio de 1,5 nm corresponde a una presión de aproximadamente 450

MPa), por lo que la desventaja de esta técnica es que para poros pequeños se pueden producir deformaciones importantes en el material. Una distribución de tamaños de poro típica de este método [126], se obtiene representado el volumen de Hg introducido o extraído frente a la presión necesaria para hacerlo. Suele ser común la aparición de ciclos de histéresis ya que la tendencia que sufre la introducción y la extracción de Hg es distinta En la Figura 2-57 se muestran los resultados típicos de un soporte asimétrico tubular comercial de α-Al_2O_3 (SCT-UF Filter).

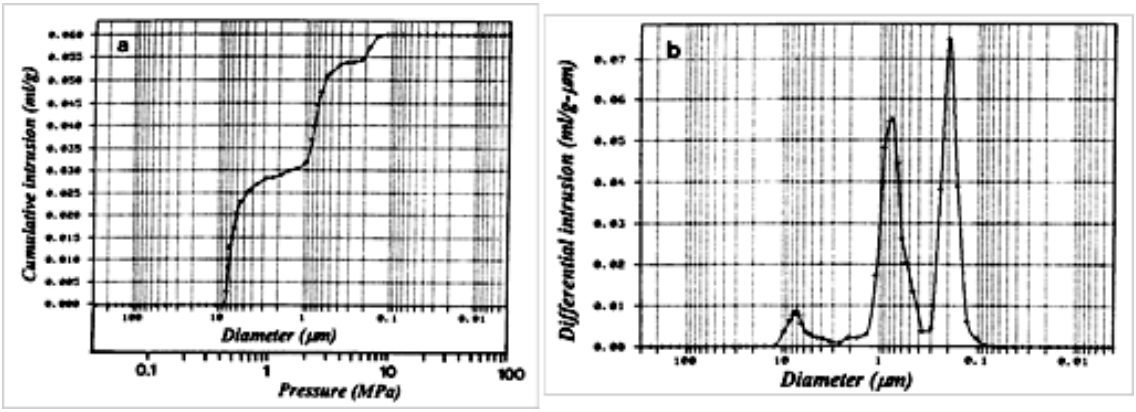


Figura 2-57. Porosimetría de Hg de un soporte asimétrico comercial (SCT-US Filter) tubular de α-Al_2O_3. (izquierda) Volumen de intrusión acumulada como función de la presión aplicada y el diámetro de poro; (derecha) Volumen de intrusión diferencial en función del diámetro de poro.

Con membranas cerámicas finas soportadas, el volumen de poros es relativamente pequeño y se pueden obtener mejores resultados si la mayoría del soporte se elimina mediante lijado. Una preparación de muestras específica, como por ejemplo el embebido en una resina del soporte, puede cambiar los resultados del ensayo [127]. Si se sabe el peso de la membrana y si se puede diferenciar claramente el tamaño de poro del soporte, se puede utilizar la porosimetría de Hg para determinar la porosidad de la capa soportada.

2.2.5.3.2 Adsorción‐desorción de gas (Fisisorción)

Esta técnica se considera un método estándar en la ciencia de los materiales porosos para la determinación de la distribución de tamaño de poro, volumen poroso y área superficial específica. Está basada en el análisis de Thompson (Lord Kelvin) quien describió la termodinámica de las superficies curvas en 1855.

La técnica consiste en medir la isoterma de adsorción – desorción y se basa en la ecuación de Kelvin, la cual relaciona la presión de vapor reducida de un líquido con la superficie curvada con la presión de vapor en el equilibrio del mismo líquido plano [128, 129]. La isoterma de adsorción – desorción de una gas inerte se determina como función de la presión relativa ($p_{rel}=p/p_o$). Se suele usar

nitrógeno como gas de adsorción y los experimentos son llevados a cabo a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (a 1 bar). La isoterma de adsorción comienza a una presión relativa baja. A una cierta presión mínima los poros más pequeños empiezan a llenarse con el nitrógeno líquido. A medida que la presión se va incrementando, los poros más grandes se van llenando y cerca de la presión de saturación todos los poros se han llenado. El volumen total de poros se determina por la cantidad de gas adsorbido cerca de la presión de saturación. La desorción ocurre cuando la presión se reduce, empezando de la presión de saturación.

La mayoría de las isotermas de fisisorción se clasifican en 6 tipos [130], como se muestra en la Figura 2-58:

- Tipo I: sólidos microporosos y con un "plateau" a presiones parciales altas.
- Tipo II: sólidos no porosos finamente divididos.
- Tipo III y V: adsorción de vapor (agua de vapor o materiales hidrofóbicos).
- Tipo VI: algunos carbonos especiales.

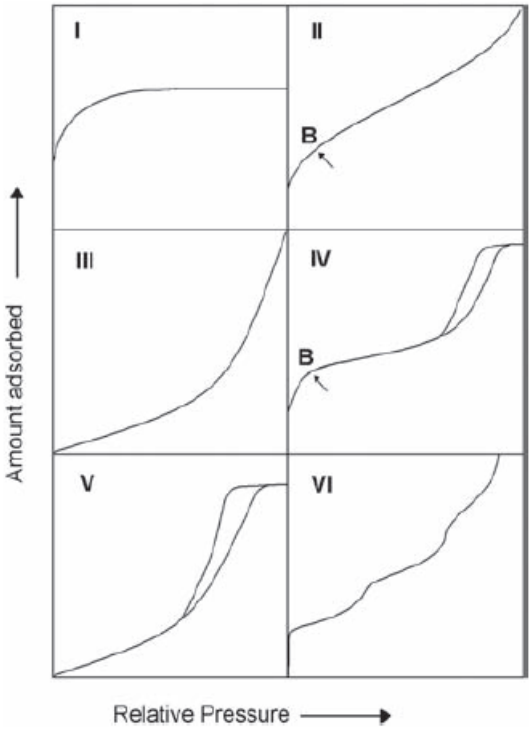


Figura 2-58. Tipos de isotermas de fisisorción.

Debido a la condensación capilar, que ocurre de manera diferente en la absorción y la desorción, muchos sistemas mesoporosos muestran curvas distintas de adsorción – desorción debido a que se producen mecanismos de histéresis (isotermas tipo IV y V). Debido a la condensación capilar, las membranas mesoporosas muestran un único comportamiento de adsorción – desorción del tipo IV y V y el tamaño de poro se puede determinar usando la ecuación de Kelvin (Ec. 2-11), si la forma de los poros se asume como cilíndrica.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{f\gamma V}{r_k RT} \qquad \textit{Ec. 2-11}$$

donde $f$es un factor geométrico que depende de la forma del menisco formado entre el líquido en el capilar (f=1 para poros en forma de rejilla, f=2 para poros cilíndricos); ɣ es la tensión superficial del líquido condensado a la temperatura absoluta T; V es el volumen molar del líquido a la temperatura absoluta T; y r_k es el radio de Kelvin, características dimensionales del capilar.

En la Figura 2-59, se muestra una isoterma típica, representativa de muestras mesoporosas, con una representación esquemática de las etapas de adsorción.

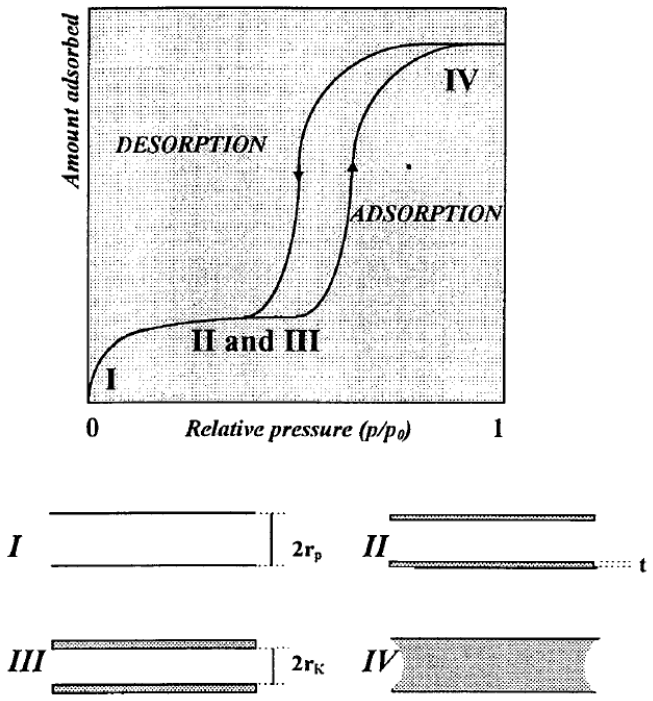


Figura 2-59. Isoterma típica de adsorción ‑ desorción para una muestra mesoporosa, que muestra las diferentes etapas de adsorción [103]: rp: radio del poro; rK: radio de Kelvin; t: espesor de capa.

Zsigmondi fue el primero que usó esta técnica para medir los tamaños de poro e introdujo la teoría de condensación capilar [129].

En la Figura 2-60 se muestran las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno para sistemas que contienen varias geometrías. Para sistemas con poros cilíndricos, cuando existe una distribución de tamaño de poro, tanto la curva de adsorción como la de desorción muestran un crecimiento/decrecimiento en función de la presión relativa. Sin embargo, si hay una distribución de tamaño de poro uniforme, ocurre un repentino crecimiento/decrecimiento correspondiente a ese tamaño de poro específico. Para poros con forma de "cuello de botella", como en el caso de los espacios de una sistema de empaquetamiento de esferas, la curva de adsorción incrementa lentamente, pero la de desorción tiene lugar a la misma presión relativa porque todos las entradas de los poros tienen el mismo tamaño (Figura 2-60 derecha).

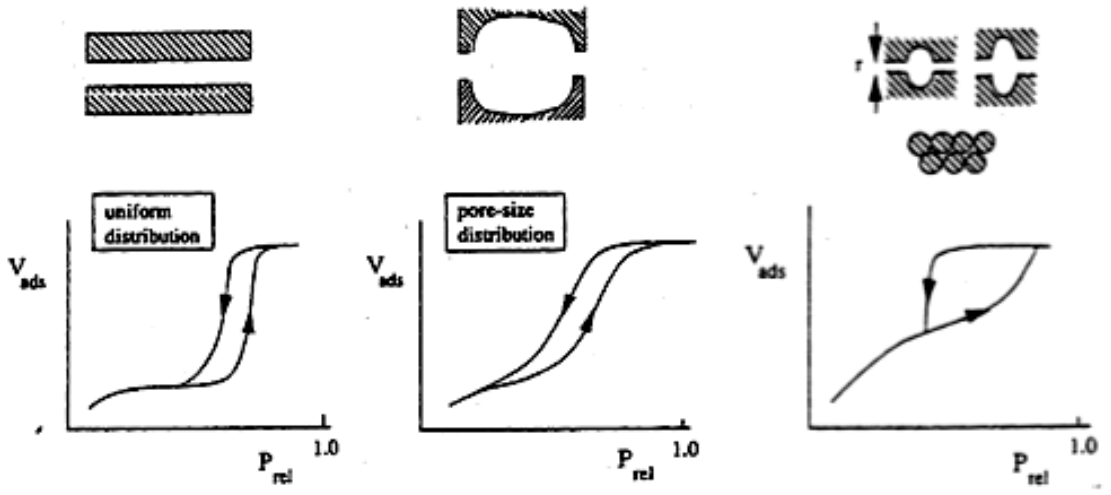


Figura 2-60. Isotermas de adsorción ‑ desorción de nitrogéno para sistemas que contienen poros correspondientes a varias geometrías: (izquierda) Poros cilíndricos y distribución uniforme; (centro) Poros cilíndricos y distribución de tamaño de poro; (derecha) Los poros son espacios entre esferas empaquetadas.

También se aplica a la isoterma de adsorción la teoría BET (Brunauer, Emmet y Teller) para obtener el área superficial específica (para presiones relativas entre 0,05 y 0,35). Este método permite determinar tamaños de poro de unos angstroms, aunque por debajo de 2 nm no es directamente aplicable la ecuación de Kelvin. El proceso de llenado de los poros ya no es una simple condensación capilar, estando fuertemente influido por la energía de interacción con el material, con el inconveniente añadido de que el fundamento físico es poco claro. La ecuación de BET solo es aplicable a las isotermas tipo II y IV. El área superficial específica obtenida a partir de la isoterma I no

tiene sentido físico, ya que la noción de monocapa no es aplicable en el caso de microporos [129, 131].

Como resumen, la fisisorción es un método simple siempre que haya disponible un dispositivo adecuado. El mayor problema es relacionar la geometría del poro con un modelo que permita determinar el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro de las isotermas. Los poros cerrados que no contribuyen al transporte son medidos mediante esta técnica. Las membranas cerámicas ofrecen mejores resultados porque su estructura es generalmente más uniforme y son menos susceptibles a las fuerzas de capilaridad.

2.2.5.4 Mediciones de flujo de fluido

Estas técnicas incluyen la medida de la permeabilidad de la membrana a un fluido (líquido o gas) y gracias a ellas se puede obtener el radio de poro medio (normalmente el radio hidráulico efectivo r_H) cuyo valor cuantitativo es bastante ambiguo. El flujo de un fluido a través de un material poroso es sensible a todos los aspectos estructurales del material [132]. Por ello, a pesar de la simplicidad del método, la interpretación de los datos de flujo, está sujeta a incertidumbres y depende de los modelos y aproximaciones usadas.

2.2.5.4.1 Permoporometría

Esta técnica fue desarrollada por Eyraud [133], modificada por Katz et al [134] y recientemente por Cuperus et al [135]. Mediante esta técnica se pueden determinar poros en el rango mesoporoso.

Está basada en el bloqueo controlado de los poros por condensación capilar de un vapor (CCl_4, metanol, etanol, ciclohexano) presente como un componente de una mezcla de gases, y la simultánea medida del flujo de gas a través de los poros abiertos que quedan en la membrana. El proceso de condensación capilar está relacionado con la presión de vapor relativa mediante la ecuación de Kelvin (Ecuación 2-11) y teniendo en cuenta que t tiene que ser determinada, (t = 0,5 nm en el caso del ciclohexano) [135]. La relación entre el diámetro del poro real, d_p, y el radio de Kelvin K_p lo da la siguiente relación (Ec. 2-12):

$$d_p = 2(r_k + t) \qquad \textit{Ec. 2-12}$$

donde t es el espesor de la capa formada en la superficie interior de los poros, que normalmente varía entre 0,3 – 0,5 nm.

El método es similar al desplazamiento líquido – líquido, pero se utilizan gases tanto para el fluido humectante, gas condensable, como para el desplazante (no condensable). Es aplicable para el

cálculo de diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm [26, 136]. Cuando los tamaños de poro son menores que 2 nm, la técnica se denomina nanopermoporometría [117].

La mayor incertidumbre cuando se utiliza el método de permoporometría está en la determinación del espesor de capa de adsorción, valor que es necesario conocer en función de la presión.

Cao et al [137] usaron la técnica de permoporometría para estudiar la distribución de tamaño de poro de membranas de γ-alumina con una rango de radio de poro entre 2 nm y 10 nm. Sus resultados, que se muestran en la Figura 2-61, indican que esta ténica puede ser efectiva para medir los poros activos que muestran una distribución de tamaño de poro estrecha con un radio de Kelvin medio de 9 nm. En la Figura 2-61 también se observa que debido a la curva de permeabilidad acumulada del oxígeno hay indicios de que pueda existir un pequeña cantidad de poros presentes en la membrana con tamaño mayor que 10 nm.

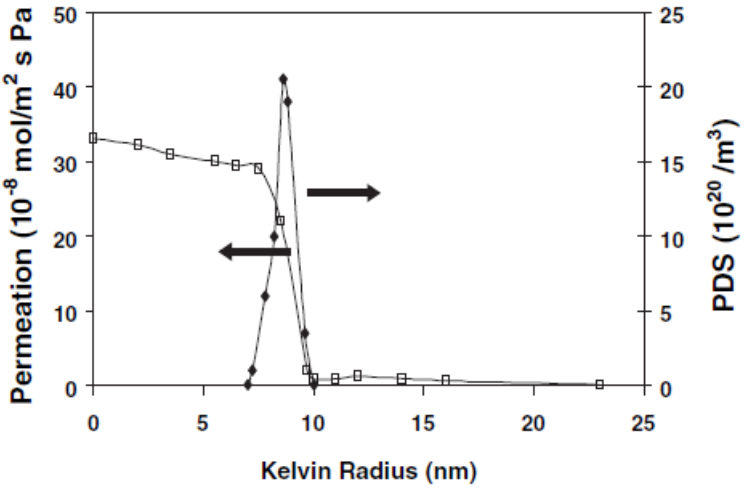


Figura 2-61. Permeabilidad de oxígeno en función del radio de Kelvin y la distribución de tamaño de poro para una membrana de γ-alumina determinado por permoporometría.

2.2.5.5 Termoporometría

Esta técnica es un método térmico que fue desarrollado por Brun et al [138] en los años 70 y está basado en el hecho de que el punto de solidificación de un vapor condensado en los poros es función de la curvatura de la interfase. Usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) se puede observar fácilmente la temperatura de transición de fase y calcular la distribución de tamaños de poro. El efecto exotérmico de la solidificación del vapor en un medio poroso se muestra en la Figura 2-62. De este termograma es posible determinar:

- La distribución de tamaño de poro (1.5 – 150 nm).
- El volumen de poros.
- La superficie porosa.

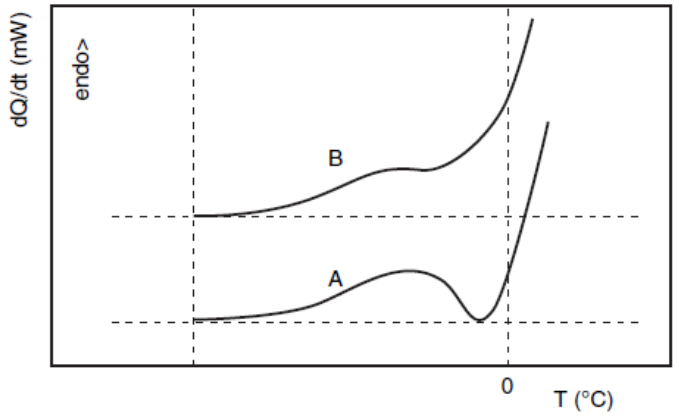


Figura 2-62. Ilustración esquemática del efecto exotérmico producido por la solidificación en un material poroso. (A) Distribución de tamaño de poro estrecha; (B) Distribución de tamaño de poro amplia.

La Figura 2-63 muestra una distribución de tamaño de poro de una membrana cerámica de γ-alumina determinada tanto por termoporometría como por adsorción - desorción en gas [139]. Como se puede observar, los dos métodos están en concordancia. Las muestras de alúmina fueron además analizadas durante varios ensayos térmicos sucesivos (hasta ocho), pero no se observaron diferencias entre ellos, lo que indica que la membrana es perfectamente estable ya que la estructura no cambia durante el análisis.

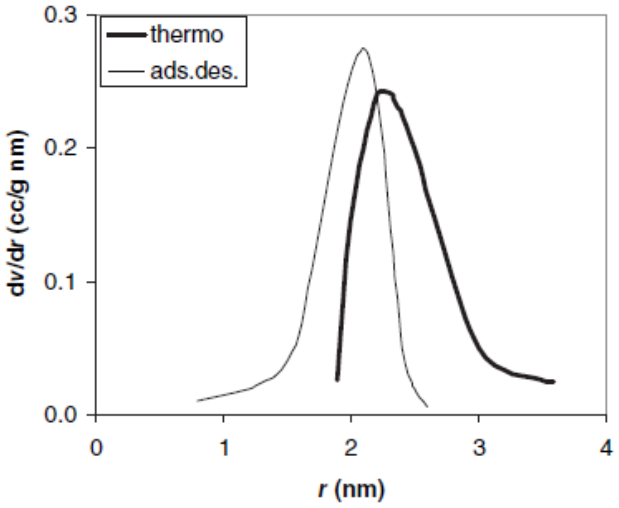


Figura 2-63. Distribución de tamaño de poro para membranas de alúmina utilizando medidas de termoporometría y adsorción - desorción de gas.

2.2.5.6 Test de retención de solutos

Este método utiliza una técnica de exclusión de tamaño para caracterizar las membranas porosas. Dependiendo del tamaño de poro y de las propiedades de la superficie de la membrana que se va a caracterizar, se requieren diferentes mezclas de soluto/disolvente.

Mediante este test se determina el valor de cut –off (molecular weight cut off MWCO), que se define como el peso molecular del soluto para el que la retención por la membrana es del al menos el 90 %. Hay que tener en cuenta a la hora de calcular dicho parámetro que depende del tipo de soluto (forma y flexibilidad del soluto macromolecular, carga del soluto), de la membrana (su interacción con el soluto), y de los parámetros de proceso utilizados (presión, cross – flow, velocidad, geometría de la celda de muestra, concentración y tipo de soluto, pH). En particular, los efectos de carga, la concentración / polarización, el bloqueo de poros y fenómenos de fouling pueden afectar a las medidas de retención de solutos considerablemente. El resultado de la medida de MWCO se representa normalmente con una curva de % de soluto en contra del peso molecular [20], como se muestra en la figura Figura 2-64.

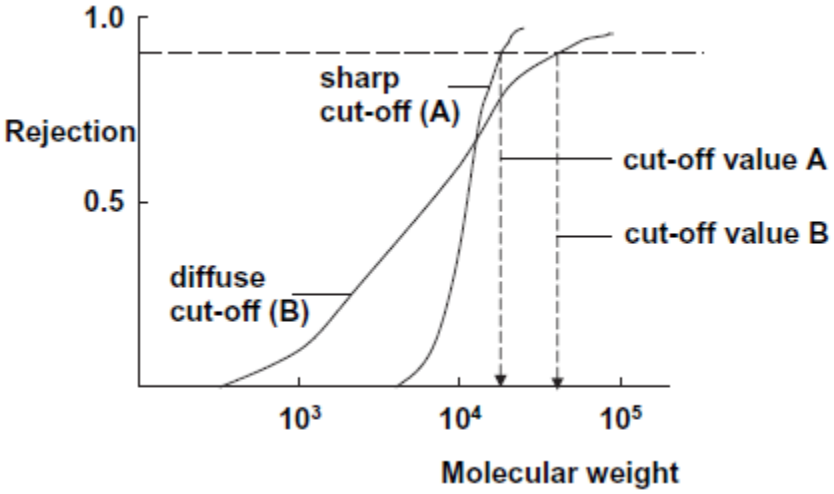


Figura 2-64. Características de retención de una membrana.

Estudios recientes basados en la comparación entre la cromatografía de permeación por gel y la ultra/micro filtración [140] muestran que cualquiera que sea la naturaleza y forma del modelo macromolecular usado, es posible calcular el valor cut -off de la membrana considerando el volumen hidrodinámico de la macromolécula. Este parámetro proporciona una definición apropiada del tamaño de soluto efectivo a tener en cuanta en modelos hidrodinámicos.

En la Figura 2-65 se muestran las características de retención de dos membranas de alúmina ensayadas usando polietilenglicol (PEG) y soluciones de agua, llevados a cabo por Leenaars y Burggraaf [12], los cuales obtuvieron una gráfica para las curvas de % soluto en función del peso molecular. Como se puede observar, el valor de cut off para la membrana Al_2O_3 – 400 es 2000 y aproximadamente de 20000 para la membrana Al_2O_3 – 800.

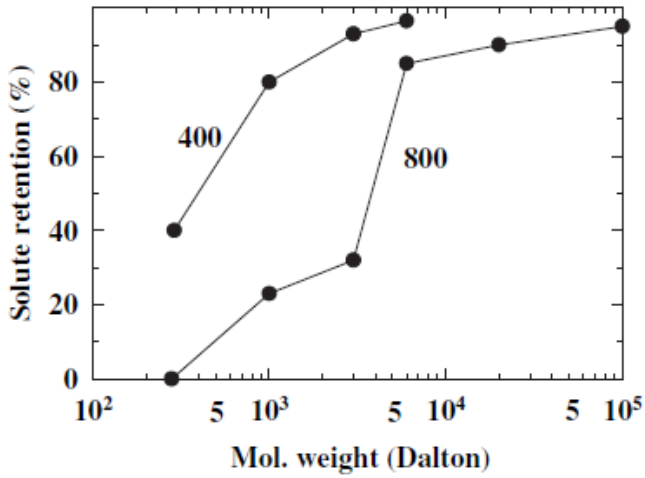


Figura 2-65. Retención de solutos como función del peso molecular para polietilenglicol. La curva de la izquierda está obtenida por membranas Al2O3 ‑ 400 y la de la derecha para Al2O3 ‑ 800.

2.2.5.7 Métodos espectroscópicos

Hay otras técnicas que también pueden usarse para el estudio y determinación del tamaño de poro como: resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X o conductancia eléctrica, etc.[141].

Glaves y Smith [142] propusieron la determinación del tamaño de poro en membranas saturadas con agua usando RMN. La técnica de RMN ha resultado ser un método exitoso en su aplicación a membranas cerámicas, dando tamaños de poro y distribución de volumen de poro comparables con las obtenidas por métodos tradicionales. Con esta técnica además se evita muchas desventajas prácticas y teóricas de los métodos tradicionales. Sin embargo, una desventaja clara de la aplicación de RMN es que hay que realizar una calibración previa. Para ello, o el área superficial de la membrana debe conocerse exactamente, o deben estar disponibles membranas de referencia del mismo material (cuyo tamaño de poro se conozca) para ser estudiadas.

La difracción de RX es una técnica no destructiva esencial para la determinación de las fases y estructura cristalina. Se usa habitualmente para examinar si hay cambios en la estructura cristalina de las membranas después de ser procesadas. Además, también se utiliza para determinar la estabilidad de las membranas cerámicas después de una larga exposición a un ambiente reactivo.

Tan y Li [143] llevaron a cabo análisis de RX en un material de membrana, tanto en verde como después de un periodo de exposición en un ambiente de metano, usando un difractómetro PW1710 con una radiación CuKα. Usaron un modo continuo de escaneo para recoger datos de 2θ desde 10 a 80 º, con un paso de 0,04 y una velocidad de 2,4 º/min. La Figura 2-66 muestra los patrones de difracción de RX obtenidos por Tan y Li. Puede observarse que la estructura de la perovskita se mantiene estable tanto en el proceso de conformado/sinterizado, como después de la exposición en un ambiente con metano.

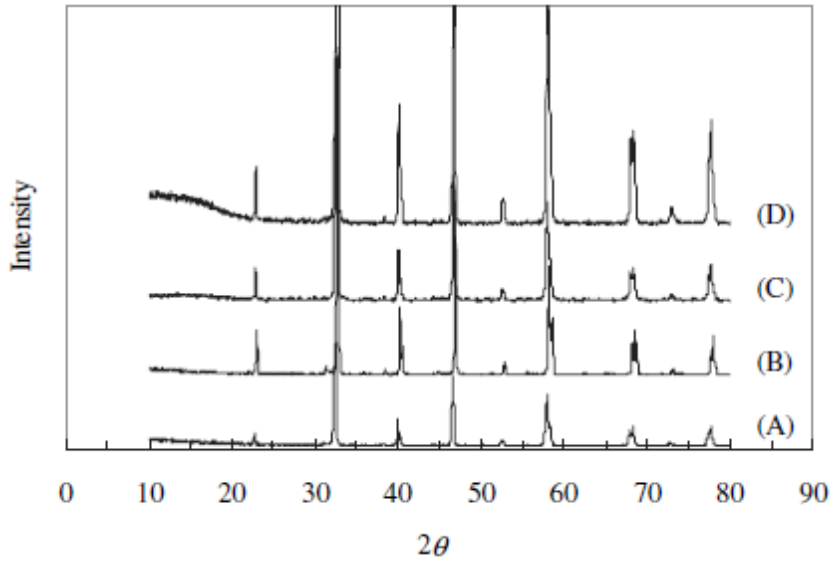


Figura 2-66. Patrones de difracción de RX: (A) material de la membrana en polvo; (B) membrana en verde en polvo; (C) membrana en polvo tras exposición; (D) membrana conformada.

Las técnicas de difracción de RX de ángulo amplio permiten determinar el grado de cristalinidad del material, el cual puede estar relacionado con el tamaño de poro [105]; mientras que las de ángulo pequeño proporcionan una información estructural importante de los poros a partir de las distintas heterogeneidades de la densidad electrónica.

Son numerosos los ejemplos bibliográficos en donde la técnica de difracción de rayos X se ha utilizado como método para determinar las fases cristalinas de un sol tras su procesamiento térmico a distintas temperaturas, tanto para circonia [144, 145, 146, 147], como para alúmina [148] y titania [149, 150, 151].

2.2.5.8 Resistencia mecánica

La resistencia mecánica de una membrana cerámica se puede determinar por el método denominado flexión en tres puntos. Este método proporciona valores muy exactos del módulo de

Young y la resistencia a la flexión del material. Estas propiedades gobiernan la resistencia de la membrana y son función de varios factores durante el procesamiento de las membranas cerámicas.

Liu et al [152, 153] midieron la resistencia mecánica de fibras huecas cerámicas mediante la flexión en tres puntos utilizando una Instron modelo 4466 provista de una célula de carga de 1kN. Se recogió la carga necesaria para romper las fibras para cada muestra y se calculó la resistencia a flexión mediante la siguiente ecuación [154] (Ec. 2-13).

$$\sigma_F = \frac{8F_m L D_0}{\pi(D_0^4 + D_i^4)} \qquad \textit{Ec. 2-13}$$

donde F_m es la fuerza a la que tiene lugar la fractura, y L, D_0 y D_i son la longitud, el diámetro exterior y el interior de la fibra respectivamente. Se realizó el mismo test para otras membranas por Tan et al [155] y Liu et al [156].

3 MATERIAL Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los materiales utilizados y las etapas desarrolladas para la obtención de soportes y membranas cerámicas de microfiltración tanto a escala de laboratorio como a escala industrial, mediante la ruta de consolidación de polvos. Finalmente, se detallan las técnicas más relevantes empleadas en la caracterización tanto de dichas materias primas como de las membranas desarrolladas.

3.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

Una unidad de filtración asimétrica como la que se ha desarrollado en la presente tesis consta de un soporte poroso, cuya principal función consiste en actuar como soporte de las capas intermedias o activas y proporcionar al sistema la resistencia mecánica necesaria, y la propia membrana o capa activa, depositada sobre el soporte. En caso de ser requerido, se ha aplicado una capa intermedia entre el soporte y la capa activa para minimizar la influencia de la estructura porosa del soporte sobre la capa activa. De este modo, las capas presentarán un tamaño de poro decreciente hasta obtener el deseado en la capa final, la membrana propiamente dicha.

La elección del tamaño de partícula del polvo que se desee depositar sobre el soporte o sobre la capa intermedia debe de seguir varios fundamentos:

- El tamaño de partícula del polvo que se desea depositar no debe ser similar o superior al tamaño de poro de la base sobre la cual se va a depositar. Esto provocaría que las partículas no penetrasen en los poros de la superficie a cubrir y, como consecuencia, se obtendría una mala adhesión de la capa depositada pudiéndose producir su delaminación.
- El tamaño de partícula tampoco puede ser demasiado fino respecto al tamaño de poro de la base a cubrir, ya que en este caso las partículas permearían al interior de los poros creando capas irregulares o simplemente no se formaría la capa.

Por tanto, la selección del tamaño de partícula del polvo empleado para la aplicación de las capas intermedias y activas se debe seleccionar en función del tamaño de poro del substrato o de la capa intermedia sobre el que se desea recubrir. Este tamaño de partícula es además el que determina el tamaño de poro de la capa depositada.

Como pauta orientativa para la deposición de las capas se ha seguido una regla empírica, según la cual el tamaño de partícula (D) del polvo empleado para la capa que se desea depositar debe ser aproximadamente del mismo orden y siempre algo menor que el tamaño de poro (d_p) de la capa o soporte que se desea cubrir. En general, se obtienen unas adecuadas condiciones para llevar a cabo la deposición cuando el tamaño de partícula del polvo es aproximadamente la mitad que el tamaño de poro del substrato sobre el que se quiere depositar la misma

$$D \sim \frac{1}{2} dp \qquad \textit{Ec. 3-1}$$

En el siguiente diagrama de flujo (Figura 3-1) se detalla el proceso de producción de las membranas cerámicas que se han desarrollado en la presente tesis, en el cual se distinguen 4 etapas diferentes:

1. Fabricación de soportes porosos.
2. Preparación de soportes para la aplicación de capas.
3. Aplicación de capas.
4. Corte de membranas y aplicación de glazing o sellado en los extremos.

Este trabajo se ha centrado particularmente en las etapas 1 y 3, correspondientes al desarrollo de los soportes cerámicos y las capas para microfiltración.

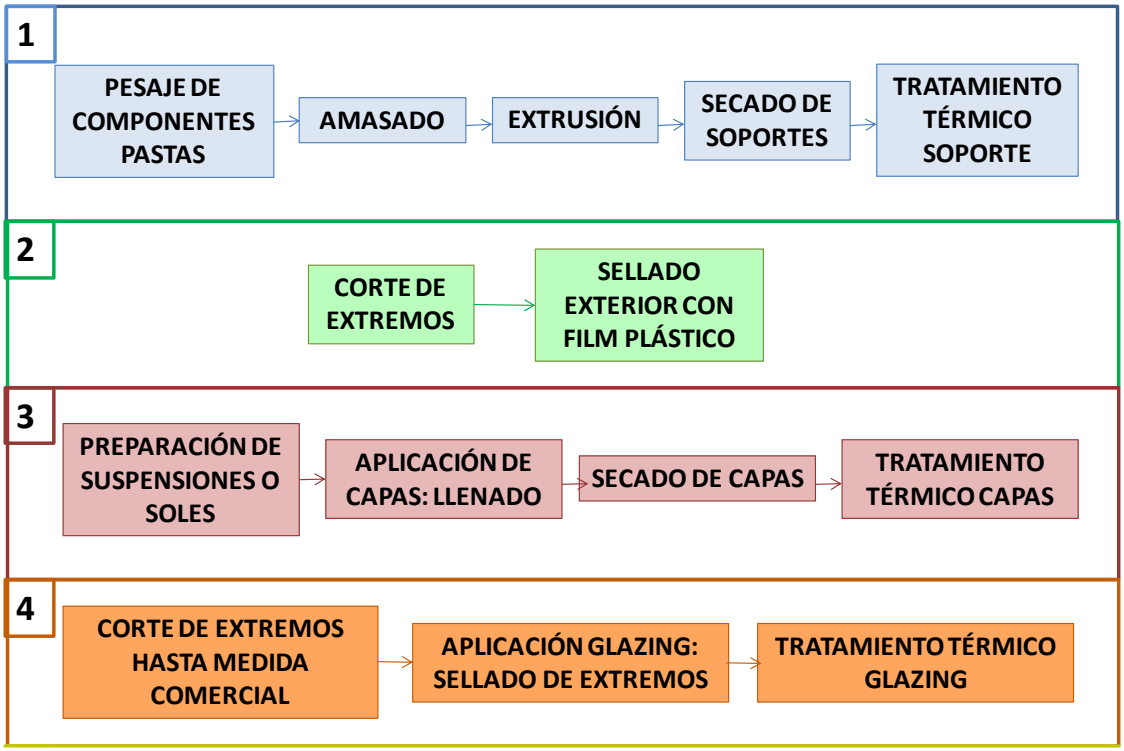


Figura 3-1. Proceso general de fabricación de membranas cerámicas.

3.1.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

La Figura 3-2 muestra un esquema del proceso experimental llevado a cabo para la obtención y caracterización de los soportes cerámicos.

En color rojo se muestra la vía de fabricación de los soportes cerámicos mediante extrusión. En color blanco la ruta para la obtención de compactos con los que caracterizar el polvo cerámico empleado y las diferentes mezclas preparadas, y en azul las técnicas de caracterización empleadas para caracterizar la materia prima, los compactos y los soportes fabricados.

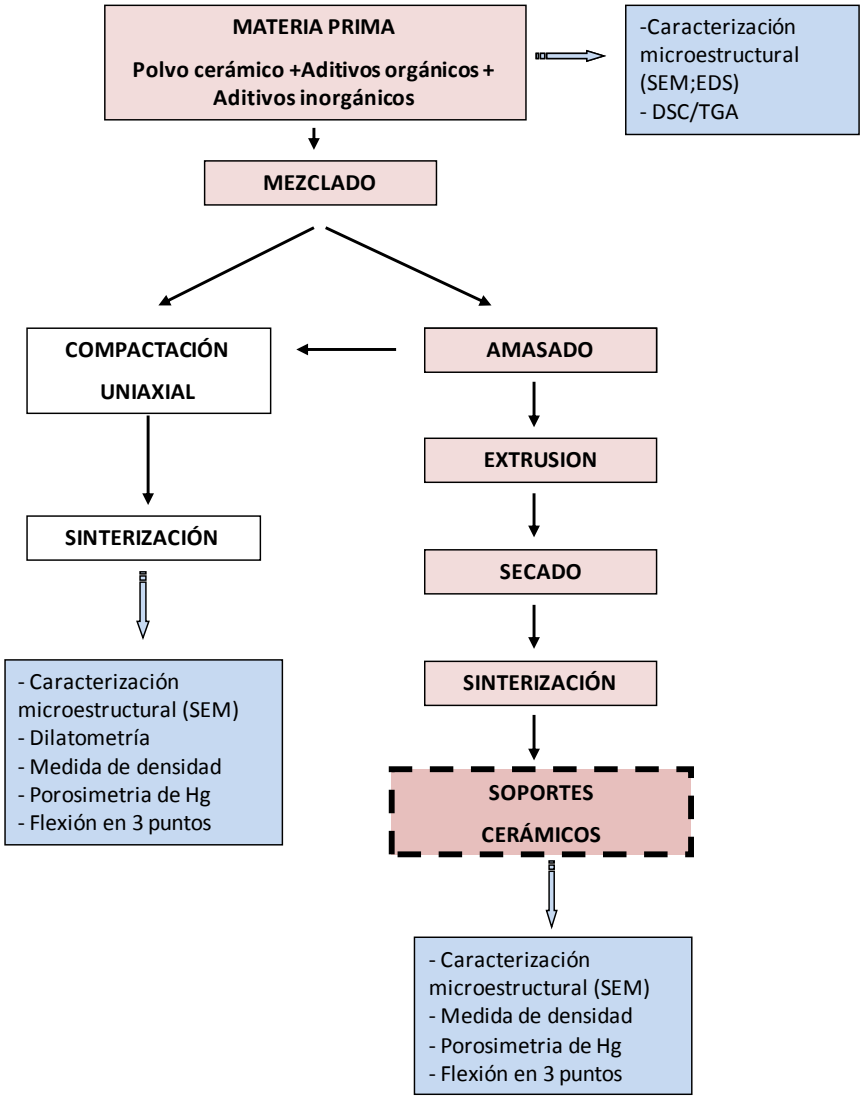


Figura 3-2. Esquema del proceso experimental llevado a cabo para la obtención y caracterización de soportes cerámicos.

3.1.1.1 Materia prima

3.1.1.1.1 Polvos cerámicos

En la elaboración de soportes cerámicos mediante extrusión se emplearon únicamente polvos de alúmina. No se emplearon polvos de titania debido a la dificultad para encontrar polvos con tamaños de diferente granulometría y adecuados para la obtención de tamaños de poro gruesos, al alto precio de la titania y las grandes cantidades necesarias para su extrusión.

Se seleccionaron polvos de Al_2O_3 con diferente granulometría con el fin de obtener soportes con diferentes tamaños de poro, particularmente entre 1 y 8 micras. Los polvos estudiados se adquirieron a dos suministradores diferentes, a los que identificaremos como suministrador "A" y suministrador "B". En la siguiente tabla se detallan las características de los diferentes polvos empleados, dos de

ellos del suministrador "A" con dos fracciones de tamaño de partícula diferentes, y otros dos del suministrador "B", también con diferentes tamaños de partícula.

Tabla 3-1. Resumen de las características de los polvos de Al_2O_3 empleados en la fabricación de soportes mediante extrusión.

Suministrador	Identificación	Tamaño de partícula (μm)	Pureza (%)
A	A.E1	45-60	99,5
	A.E2	< 200	99,5
B	B.E1	< 45	99,3
	B.E2	< 200	99,3

Tanto los polvos del suministrador "A" como del suministrador "B" son polvos de alúmina tabular. El polvo A.E1 tiene un tamaño de partícula comprendido entre 45 y 60 micras, mientras que el polvo A.E2 es más grueso, con un tamaño de hasta 200 micras, al igual que el polvo B.E2. El polvo B.E1 es el que tiene el tamaño de partícula más fino, por debajo de las 45 micras.

En algunas de las formulaciones estudiadas, los polvos con tamaño de partícula más grueso (A.E2 y B.E2) fueron tamizados utilizando una luz de malla de 75 y 90 μm, con el fin de obtener soportes con un tamaño de poro inferior. Para ello se empleó un tamizador por vibración Analysette 3 Pro (Fristch) que se muestra en la Figura 3-3.



Figura 3-3. Tamizador por vibración Analysette 3 Pro.

A estos polvos también se les adicionaron diferentes polvos cerámicos con un tamaño de partícula muy inferior a los polvos principales descritos en la Tabla 3-1 y con una elevada área superficial, con el fin de analizar su influencia en la temperatura de sinterización de los soportes extruidos. Se empleó un polvo de alúmina del suministrador "B" con un tamaño de partícula de 0,4 micras identificado como B.E3, un polvo de titania con un tamaño de partícula de entre 1 y 3 micras, y silice coloidal con un tamaño de partícula de ente 6 y 75 nanometros. También se estudió la adición de dos boehmitas de un mismo suministrador con dos tamaños de polvo diferentes, 40 y 50 micras, si bien este tamaño corresponde al polvo sin dispersar. Además se analizó la adición de un compuesto con base arcilla formado principalmente por un polvo nanométrico de silicato de aluminio, en una concentración aproximada del 86%.

En la Tabla 3-2 se detallan las características de todos los aditivos cerámicos empleados.

Tabla 3-2. Resumen de las características de los aditivos cerámicos empleados.

Material	Identificación	Tamaño de partícula medio (μm)	Área superficial (m^2/g)	Pureza (%)	Concentración (%)
Al_2O_3	B.E3	0,4	7,9	99,8	-
TiO_2	TiO_2	1,0-3,0	-	99,3	-
SiO_2 coloidal	SiO_2	0,006-0,075	345	-	30
AlOOH	AlOOH 1	40*	100	80	-
	AlOOH 2	50*	100	80	-
Arcilla	Arcilla	< 0,15	170-180	86	-

* Medido sobre el polvo sin dispersar

3.1.1.1.2 Aditivos orgánicos

En la elaboración de las pastas cerámicas para extrusión y las mezclas en seco para compactación, además de los polvos y aditivos cerámicos se emplearon diferentes aditivos orgánicos y H_2O desionizada. Estos se añadieron a las mezclas debido a sus funciones como plastificantes y lubricantes. Los primeros ayudan a la pasta a obtener plasticidad y flexibilidad para fluir a través de la boquilla y para mantener su geometría tras la extrusión, y los segundos reducen la fricción generada al extruir las pastas a través de la boquilla de la extrusora, y por tanto, disminuye la presión necesaria para su extrusión.

En la Tabla 3-3 se detalla la función, composición y estado de los aditivos orgánicos empleados, así como el código que empleado para su identificación.

Los plastificantes empleados en forma de polvo en la preparación de las pastas son derivados de la celulosa, todos adquiridos de un mismo suministrador. Los tres lubricantes se encuentran en estado líquido, con una concentración de materia activa cercana al 100% y compuestos por hidrocarburos de baja toxicidad. La principal diferencia entre ellos es que mientras los lubricantes LUE1 y LUE3 no son miscibles en agua, el lubrícate LUE2 alcanza cierto grado de miscibilidad formando emulsiones.

Tabla 3-3. Resumen de las características de los aditivos orgánicos utilizados

Función	Identificación	Composición	Estado
Plastificante	PE1	Derivado de celulosa	Polvo
	PE2	Derivado de celulosa	Polvo
	PE3	Derivado de celulosa	Polvo
Lubricante	LUE1	Hidrocarburo de baja toxicidad	Líquido
	LUE2	Preparación ácida adiposa con emulsificante no iónico	Líquido
	LUE3	Hidrocarburo de baja toxicidad	Líquido

También se añadió a las pastas un agente formador de porosidad, con la única función de incrementar la porosidad de los soportes extruidos tras su descomposición térmica. Este agente formador de poros consiste en un compuesto orgánico, con un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 6 μm.

3.1.1.2 Preparación de las pastas cerámicas para extrusión

El desarrollo de los soportes cerámicos se llevó a cabo siguiendo dos vías: partiendo de una mezcla de polvos en seco o de polvo atomizado. En los dos casos se estudiaron diferentes formulaciones para la preparación de las pastas cerámicas, variando el porcentaje de polvo cerámico, plastificante, lubricante y agua desionizada adicionados. También se analizó el efecto de los diferentes aditivos orgánicos, así como la influencia de la adición de polvos cerámicos de tamaño de partícula más fino.

En el estudio de soportes siguiendo la vía del polvo suelto, o no atomizado, en los casos en los que las pastas están constituidas por 2 polvos cerámicos, estos fueron previamente mezclados en un

túrbula. También se utilizó la túrbula para mejorar el mezclado entre el polvo y el plastificante y lograr de ese modo pastas más homogéneas.

Finalmente, y siguiendo las dos vías, las pastas se prepararon mediante el amasado del polvo cerámico, el agua, el plastificante y el lubricante.

3.1.1.2.1 Mezclado

En la vía de polvo suelto, el mezclado se produce en dos etapas. En primer lugar se mezclan los diferentes polvos y a continuación se añade el plastificante. El mezclado se realizó en una túrbula como la que se muestra en la Figura 3-4, con el fin de obtener una mayor homogeneidad y dispersión de los diferentes componentes.

Para ello, en primer lugar se pesaron los diferentes polvos en un recipiente y a continuación se introdujeron en la túrbula, donde se mantuvieron mezclando durante 1 hora a 100 rpm. Por último, se añadió el plastificante y volvió a mezclarse durante otra hora más a la misma velocidad.

Con el fin de evitar la formación de aglomerados o de eliminar los ya formados, se añadieron a las mezclas bolas de alúmina de 10 mm de diámetro como medio de molienda.

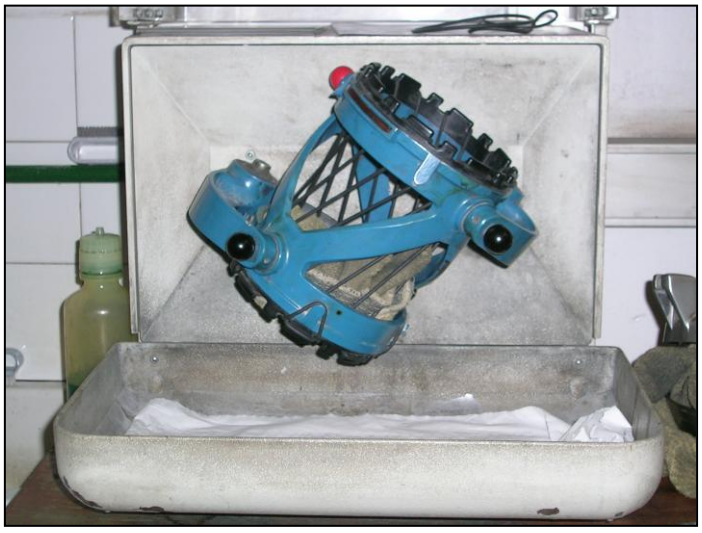


Figura 3-4. Túrbula.

3.1.1.2.2 Atomizado en aire

Además del empleo de polvo suelto, se estudió también el uso de polvo atomizado en aire, con el fin de de mejorar la homogeneidad y fluidez de las pastas. El atomizado se realizó en composiciones formadas por más de un polvo cerámico, donde pueden formarse heterogeneidades mediante un proceso de mezcla convencional.

La atomización de los polvos fue encargada a dos empresas externas diferentes. Una de ellas se encargó de la atomización de los polvos empelados en el desarrollo de soportes para microfiltración (convencionales) y la otra de los polvos empleados en los soportes para nanofiltración. Ambas empresas cuetan con una larga experiencia en la atomización de diferentes polvos cerámicos.

En la Figura 3-5 se muestra un esquema del proceso de atomizado en aire o spray drying. Este proceso consiste en la formación de un polvo seco partiendo de una suspensión o barbotina que es solidificada rápidamente mediante el flujo de un gas que se encuentra a una elevada temperatura. La barbotina contiene la combinación de polvo cerámico deseado y los diferentes aditivos inorgánicos. En caso de considerarse necesario, a estas suspensiones se les añaden aditivos orgánicos como ligantes o emulsificantes, que facilitan la homogeneización de los diferentes polvos y los mantienen en suspensión.

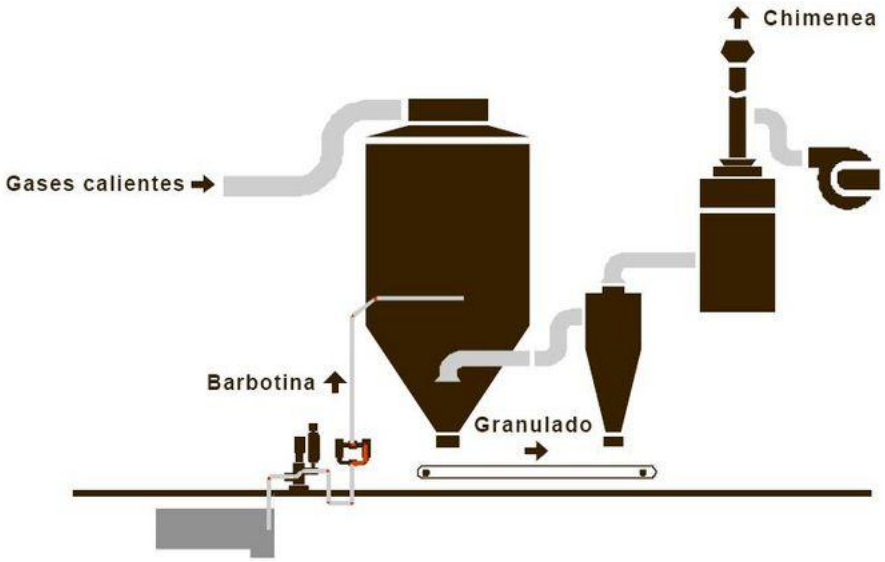


Figura 3-5. Esquema del sistema de atomización en aire.

3.1.1.2.3 Amasado

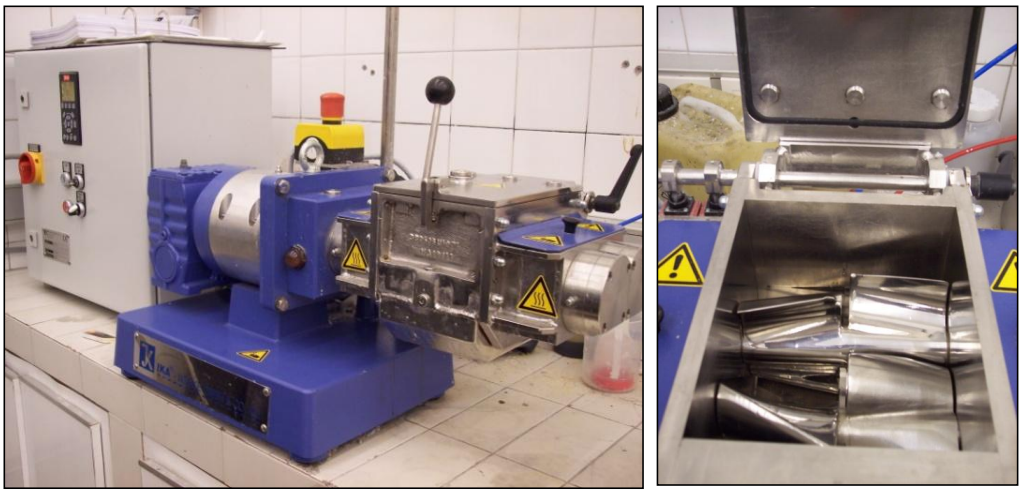
La preparación de las pastas cerámicas se llevó a cabo mediante el amasado del polvo cerámico suelto o atomizado con los aditivos orgánicos y el agua, y para ello se utilizó la amasadora que se muestra en la Figura 3-6 (IKA-WERKE GMBH&Co.kg).

Esta amasadora horizontal está compuesta por una cámara de amasado con una capacidad de 1,5 litros, que alberga dos palas de amasado que giran en sentido contrario y a diferentes velocidades, y que permiten llevar a cabo la homogeneización de mezclas de alta viscosidad. La amasadora puede obtener velocidades de giro de hasta 50 rpm en la paleta de mayor velocidad y de 25 rpm en la más

lenta, y la dirección de rotación puede ser de derechas o de izquierdas. Dependiendo de esta dirección la pasta cerámica se moverá desde las paredes de la cámara hacia el centro o desde el centro hacia las paredes exteriores.

La preparación de las pastas cerámicas para la fabricación de soportes a escala industrial se realizó en una amasadora industrial del mismo fabricante pero con una capacidad de hasta 200 kg.

En el amasado de las pastas cerámicas se utilizó una velocidad de amasado de 30 rpm de la paleta más rápida, con una dirección de rotación de izquierdas, y el volumen de pasta amasado fue de 1,5 kg en la amasadora a escala de laboratorio y de 120 kg en la amasadora de escala industrial.



(a) (b)

Figura 3-6. Amasadora IKA (a) Equipo completo; (b) Cámara de amasado.

3.1.1.3 Compactación uniaxial

Con el fin de estudiar el comportamiento de los diferentes polvos, mezclas de polvos y formulaciones durante la sinterización a diferentes temperaturas, se prepararon compactos que contenían el polvo correspondiente y se les realizaron diferentes tratamientos térmicos.

Para la compactación uniaxial se utilizó una prensa hidráulica Tinius-Olsen (30Tn) (Figura 3-7), y se prepararon compactos en verde a una presión de 200 MPa con distintas geometrías dependiendo del objetivo de los mismos:

- Geometría cilíndrica: cilindros de Φ=6 mm y h=6-7 mm para los ensayos de dilatometría.
- Geometría rectangular: barras de 25x7x6 mm^3 para la caracterización microestructural, caracterización de la porosidad y los ensayos de flexión.



Figura 3-7. Prensa hidraúlica Tinius-Olsen con capacidad de 30 Tn.

Debido a que esta prensa sólo permite compactar con un único actuador, para poder minimizar los gradientes de densidades que dan lugar a fenómenos de end-capping durante la extracción del compacto, se compactó mediante el método de "matriz flotante". Para ello, como se muestra en la Figura 3-8, se coloca la matriz con el punzón inferior introducido sobre dos apoyos, se llena con el polvo, se golpea suavemente con una barra para que se acomode el polvo, y se aplica una pequeña presión para tener la matriz flotante y poder retirar dichos apoyos. La compactación se finaliza aplicando la presión de compactación elegida a velocidad constante y extrayendo a continuación el compacto en verde.

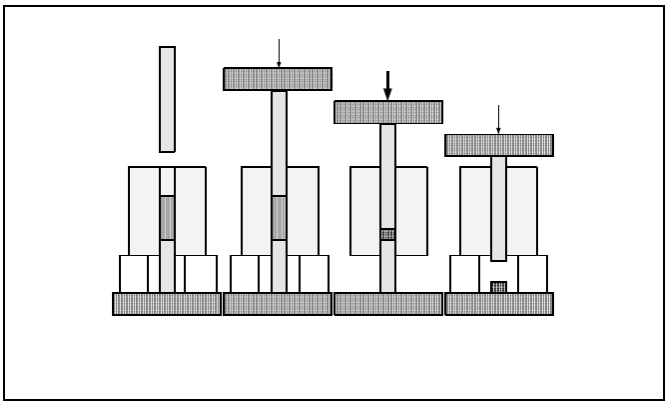


Figura 3-8. Esquema de la compactación con matriz flotante.

3.1.1.4 Extrusión

Los soportes cerámicos se conformaron mediante la extrusión de las pastas cerámicas. Para ello se empleó una extrusora de laboratorio ECT del tipo VARQ (Figura 3-9). Para la fabricación de soportes a nivel industrial se utilizó una extrusora del mismo fabricante pero con una mayor capacidad.

La pasta cerámica es alimentada por medio de una tolva, la cual está colocada sobre la prensa previa de la extrusora. Un vez introducido el material, éste es empujado mediante el sinfín de la prensa previa y es forzado a pasar por una pieza perforada hasta la cámara de vacío o casco de la prensa. En esta zona, una bomba de vacío se encarga de despresurizar el material compactado. Por último, la pasta atraviesa un cilindro, el cual contiene un sinfín en curso que empuja el material a alta presión por la boquilla del embudo.

Tanto el cilindro de la prensa previa como el cilindro de la extrusora, y el casco de la prensa se encuentran refrigerados mediante una camisa de refrigeración.

La extrusora de laboratorio, y también la industrial, están diseñadas para materiales cerámicos o similares y pueden trabajar con una presión máxima de compactación de 150 bares, una presión de extrusión máxima de 100 bares, y un intervalo de temperatura de entre 0 y 50ºC. Las velocidades de extrusión empleadas fueron de 15 y 20 rpm.

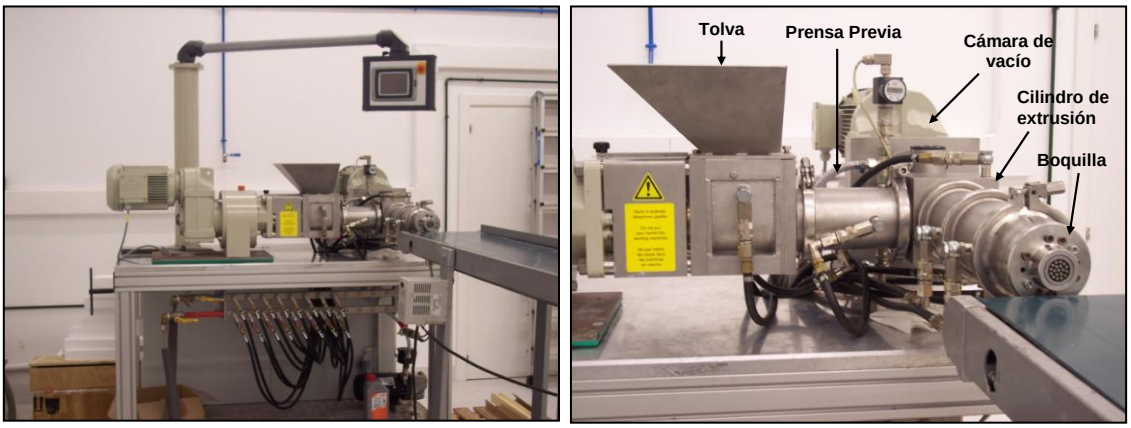


Figura 3-9. Extrusora ECT tipo VARQ.

3.1.1.4.1 Geometría de boquillas

Se diseñaron tres geometrías diferentes de boquillas:

- Geometría monocanal con un diámetro exterior de 10 mm y un diámetro interior de 6 mm (Figura 3-10 (a)).

- Geometría multicanal con un diámetro exterior de 25 mm y 7 canales interiores con un diámetro interior de 6 mm cada uno (Figura 3-10 (b)).
- Geometría multicanal con un diámetro exterior de 25 mm y 19 canales interiores con un diámetro interior de 3,5 mm cada uno (Figura 3-10 (c)).

Los primeros soportes extruidos, los monocanales, se emplearon para el estudio inicial de las pastas cerámicas: se analizaron diferentes formulaciones, la plasticidad y la maduración de las pastas, los factores que afectan a la presión de extrusión, el empleo de aditivos orgánicos e inorgánicos, y las características de éstos tras el tratamiento térmico, como son la porosidad y la resistencia a la flexión.

Tras estos primeros ensayos con la geometría monocanal, las pastas que mejores resultados proporcionaron pasaron a extruirse en geometrías multicanal, primero empleando la boquilla de 7 canales y finalmente la de 19 canales, analizando así la influencia de la geometría en diferentes factores como la presión de extrusión y la resistencia mecánica de los soportes.

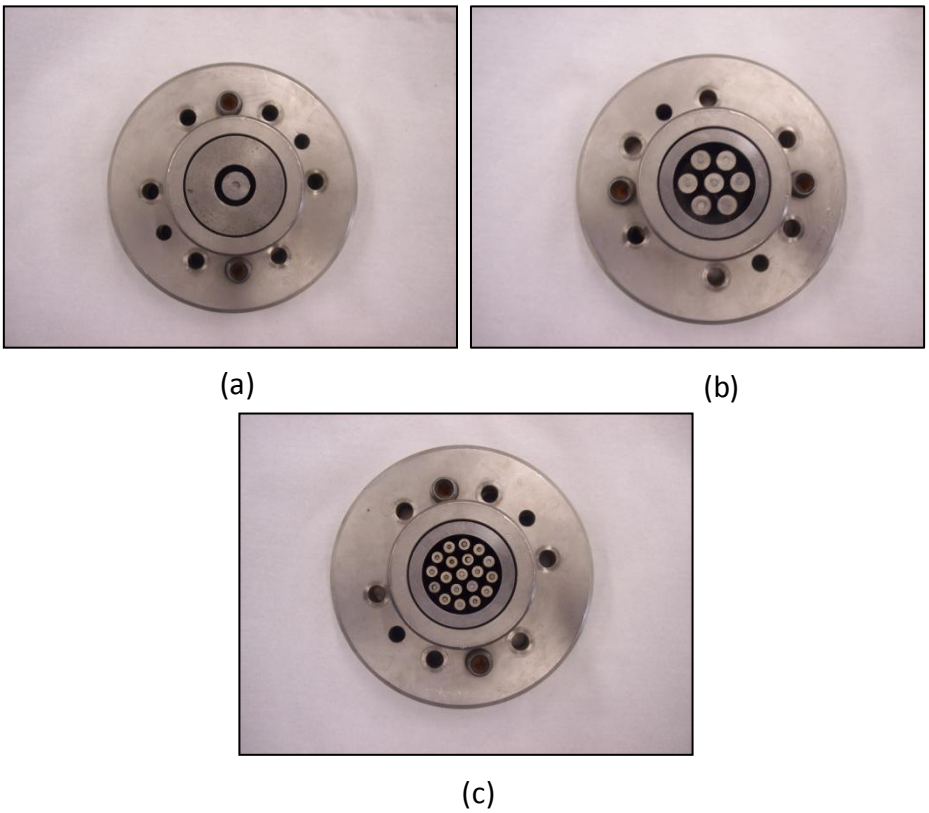


Figura 3-10. (a) Boquilla 1 canal; (b) Boquilla 7 canales; (c) Boquilla 19 canales.

3.1.1.5 Secado

Una vez extruidos los soportes cerámicos y antes de sinterizarlos, se sometieron a un proceso de secado con el fin de disminuir en la mayor medida posible el contenido de agua de los extruidos en verde, y de este modo también mejorar su resistencia geométrica y facilitar su manejabilidad.

Este proceso consistió en una primera etapa en la que los soportes se dejaron secar a temperatura ambiente durante 48 horas. Los soportes fueron cubiertos con plástico para mantener cierta humedad ambiental y de ese modo evitar una brusca eliminación de H_2O. En una segunda etapa, los soportes se mantuvieron a 70 ºC durante 24 horas más. En esta segunda etapa el secado se llevó a cabo en una estufa de laboratorio de aire para soportes de una longitud inferior o igual a los 300 mm, y en una estufa industrial del fabricante Grupo Piroval para soportes de mayor longitud. En la siguiente figura se muestra una imagen de cada una de las estufas empleadas.



(a) (b)

Figura 3-11. (a) Estufa de aire Selecta 1; (b) Estufa de aire de Grupo Piroval.

3.1.1.6 Sinterización

3.1.1.6.1 Dilatometría

Para estudiar la cinética de sinterización, es decir, definir la temperatura de sinterización óptima y comprender la evolución de los cambios dimensionales (dilataciones o contracciones) en la dirección de compactación en función de la temperatura y tiempo, se utilizó la técnica de la dilatometría.

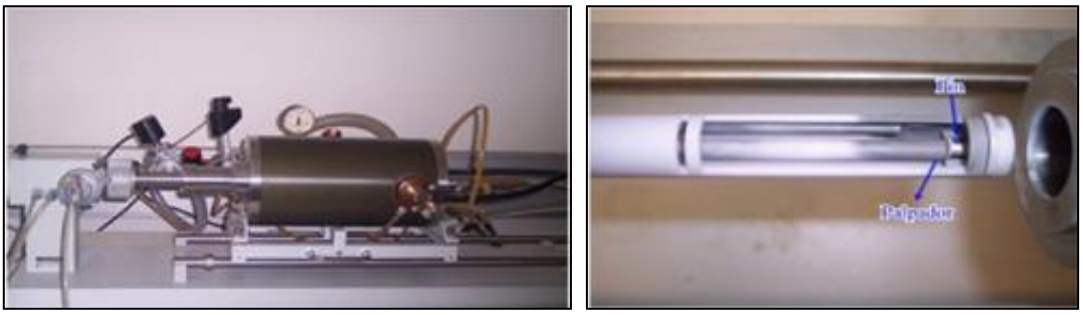
El equipo utilizado para estos ensayos fue un dilatómetro NETZSCH TA 402 E/7 (Figura 3-12) manejado a través de un PC. El dilatómetro puede alcanzar temperaturas de hasta 2000 ºC y consta de

un elemento calefactor de grafito, un tubo de alúmina que aísla la atmósfera de la muestra y la del horno, un termopar de Pt-Rh, un portamuestras y un palpador de alúmina.

Las muestras, de 6 mm de diámetro y aproximadamente 6-7 mm de altura, se compactaron mediante presión uniaxial a 200MPa. Como se muestra en la Figura 3-12 (b) el compacto en verde (pin) se ajusta con el tornillo micrométrico tal que el palpador ejerza presión sobre éste, con la mínima fuerza necesaria para garantizar el contacto. El palpador está unido a un transductor de desplazamiento (LVDT: Linear Variable Displacement Transducer), el cual registra los cambios dimensionales durante el calentamiento y mantenimiento de la muestra.

Los ciclos se realizaron en el modo dinámico, con atmósfera de aire y siguiendo los perfiles de temperatura de los ciclos de sinterización. Se calentaron las muestras a 20 ºC/min y una vez alcanzada la temperatura final se enfrió a 20 ºC/min. Este enfriamiento se realiza mediante un circuito de agua situado en el carril por el que se desplaza el horno.

De la representación del cambio dimensional frente a la temperatura se pueden conocer las temperaturas a las cuales comienza la densificación del material. Por lo tanto, los ensayos de dilatometría resultan de gran ayuda para diseñar el ciclo de sinterización, puesto que muestran las temperaturas a las que se producen importantes cambios en el material, como es el inicio de la densificación de nuestras muestras en este estudio.



(a) (b)

Figura 3-12. Dilatómetro NETZSCH TA 402 E/7 a) vista exterior, b) vista interior.

3.1.1.6.2 Ensayos de termogravimetría-calorimetría

Mediante los ensayos de termogravimetría-calorimetría diferencial de barrido (DSC-TGA) se determinó la temperatura a la que se evaporaban o descomponían los aditivos orgánicos empleados en la preparación de las pastas a extruir.

Para ello se utilizó un equipo SETARAM SETSYS EVOLUTION 16-18, el cual se muestra en la Figura 3-13, con un dispositivo de DSC/TGA simultáneo de Pt/PtRh 10% (capaz de soportar experimentos entre -50-1500 ºC) y una atmósfera oxidante de aire. La muestra, tras ser secada en una estufa a 100ºC durante 24 horas, se colocó en una cápsula de Al_2O_3 de 100 µl, utilizándose también una cápsula vacía de las mismas dimensiones como referencia.



(a) (b)

Figura 3-13. Equipo de DSC-TGA SETARAM SETSYS EVOLUTION 16-18.

La termogravimetría consiste en la medida de la variación de masa de la muestra al variar la temperatura mediante una termobalanza. La balanza debe ir en un sistema cerrado para poder controlar la atmósfera. La sensibilidad de la termobalanza está relacionada con la carga máxima que puede soportar. Los valores máximos de carga son 1g y de sensibilidad 1 µg.

Mediante TGA es posible estudiar la cinética de reacción de los sólidos en condiciones isotermas. La señal de TGA puede ser de distintos tipos: 1) una línea, donde no se obtiene información de cambio de masa pero puede deberse a transformaciones de fase, procesos de fusión, polimerizaciones u otras reacciones; 2) una bajada es debida a procesos de descomposición del material, a partir de ella se pueden definir los límites de estabilidad del sólido, la estequiometría y la cinética de la reacción; 3) varias curvas descendentes son indicio de una múltiple descomposición; y por último, 4) una línea ascendente corresponde a ganancia de masa como resultado por ejemplo, de la oxidación de un metal.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC: *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica termoanalítica para detectar las diferencias en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura. Los cambios de temperatura en la muestra se producen como consecuencia de las reacciones exotérmicas y endotérmicas que tienen lugar. Posee elementos calefactores de

grafito, de modo que la cantidad de potencia aplicada al calefactor se determina por la diferencia entre la temperatura del termopar de control y la de consigna (*setpoint*).

La caña del DSC consta de:

- Una placa metálica mecanizada que contiene 2 alojamientos para las cápsulas de la muestra y la referencia. Las cápsulas son de fondo plano para optimizar el contacto térmico.
- Un termopar de control de temperatura situado cerca de la sección central de la placa.
- Un tubo cerámico con 4 alambres que recibe los diversos termopares (muestra, referencia, control de temperatura).

El DSC mide la diferencia de potencial entre los termopares de la muestra y la referencia en µV. Este voltaje es proporcional a la diferencia de temperatura entre muestra y referencia y, por tanto, a la diferencia de flujo térmico que llega a cada una de ellas. Por esta razón, la señal puede ser linealizada y convertida en velocidad de flujo calorífico en mW.

Al iniciar el barrido de temperatura T_P, la temperatura de la muestra T_E permanece por debajo de la temperatura de referencia T_R. Asimismo, la muestra y la referencia poseen la misma velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando la muestra está sometida a un cambio de fase, la velocidad de calentamiento de la muestra cambia durante la transformación. Y una vez finalizada la transformación, la temperatura de la muestra intenta alcanzar a las otras temperaturas y seguir la misma progresión.

Si la diferencia de temperaturas ΔT se representa en el eje de las ordenadas, es posible obtener el pico característico de la transformación. Cuando no ocurre ninguna transformación, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia varía ligeramente, por lo que ΔT tiende a aparecer como una línea recta. Sin embargo, cuando se produce un proceso exotérmico (oxidación) o endotérmico (descomposición o reducción) se aprecia una desviación significativa de ΔT formando un pico en la curva de DSC. Si se sigue la convención de considerar $\Delta T = T_E - T_R$, los procesos exotérmicos constituyen picos positivos mientras que los procesos endotérmicos generan picos negativos.

Los experimentos fueron realizados bajo las siguientes condiciones: una velocidad de calentamiento de 10 o 20 ºC/min hasta temperaturas comprendidas entre 1000 o 1430 ºC, con un tiempo de mantenimiento de 1 hora, y un enfriamiento a 10 ºC/min. Se utilizaron aproximadamente 70 mg de polvo para cada uno de los ensayos.

Bajo estas condiciones, fue necesario calibrar el equipo con los patrones de Al (T_f: 660.3 ºC), Au (T_f: 1064.2 ºC) y Ni (T_f: 1455 ºC), así como obtener la correspondiente línea base. La línea base se calcula midiendo la señal que genera el instrumento con las cápsulas de alúmina vacías y las mismas condiciones de barrido. Esta velocidad de flujo calorífico representada frente a la temperatura sirve para ser restada posteriormente a la velocidad de flujo calorífico obtenido para cada muestra.

3.1.1.6.3 Ciclo de sinterización

Tanto los compactos preparados para el estudio de las diferentes composiciones como los soportes extruidos, se sinterizaron en un horno de aire a diferentes temperaturas. Se utilizó un horno Lindberg 1700 tipo mufla para los compactos y los soportes extruidos de una longitud igual o inferior a los 300 mm, mientras que los soportes de una longitud superior a 300 mm y hasta 1200 mm, se sinterizaron en un horno de aire horizontal del fabricante Grupo Piroval, con un alcance máximo de 1550ºC de temperatura. En la Figura 3-14 (a) se muestra una imagen de la mufla Lindberg y en la Figura 3-14 (b) se muestra el horno de Grupo Piroval.



Figura 3-14. (a) Horno Lidberg 1700ºC; (b) Horno Piroval 1550ºC.

Para sinterizar los compactos formados únicamente por polvo cerámico se utilizó un ciclo de sinterización consistente en una rampa de calentamiento a una velocidad de 5ºC/min hasta la temperatura de sinterización, un mantenimiento de 60 minutos y por último una rampa de enfriamiento hasta llegar a la temperatura ambiente, también a 5ºC/min, tal y como se muestra en la Figura 3-15 (a). Estos compactos se sinterizaron a diferentes temperaturas comprendidas entre los 1300ºC y los 1700ºC.

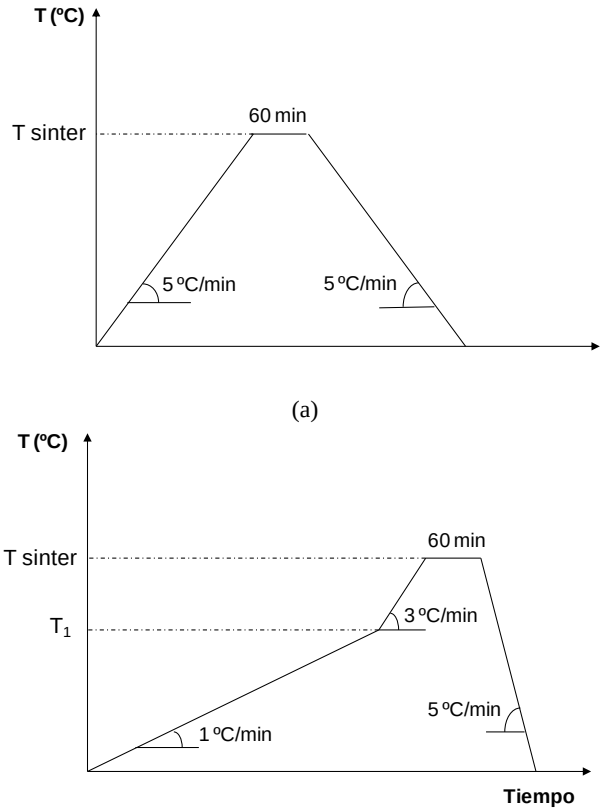


Figura 3-15. (a) Ciclo de sinterización para compactos de polvos; (b) Ciclo de sinterización para compactos de masas y extruidos.

En el caso de los compactos formados por polvo cerámico y aditivos orgánicos, y los soportes extruidos, la etapa de calentamiento se llevó a cabo en dos fases. En la primera fase el calentamiento se realizó a 1ºC/min hasta una primera temperatura, T_1. Es hasta esta temperatura cuando se produce la eliminación del agua y de los diferentes aditivos orgánicos, y por tanto, se requiere un calentamiento lento para evitar la evaporación repentina de estos compuestos, lo que daría lugar a defectos y grietas en la estructura de las muestras sinterizadas. La segunda fase de la etapa de calentamiento se realizó a una velocidad de 3ºC/min hasta alcanzar la temperatura deseada. A esta temperatura se mantuvieron las muestras durante 60 minutos para a continuación enfriarlas a una velocidad de 5ºC/min. En la Figura 3-15 (b) se muestra un esquema del ciclo de sinterización. En este caso las temperaturas de sinterización a las que se realizó el estudio fueron desde los 1300ºC hasta los 1550ºC.

3.1.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS PARA MICROFILTRACIÓN

En la Figura 3-16 se muestra un esquema del proceso experimental llevado a cabo para la obtención de membranas cerámicas para microfiltración y las técnicas empleadas para su posterior caracterización.

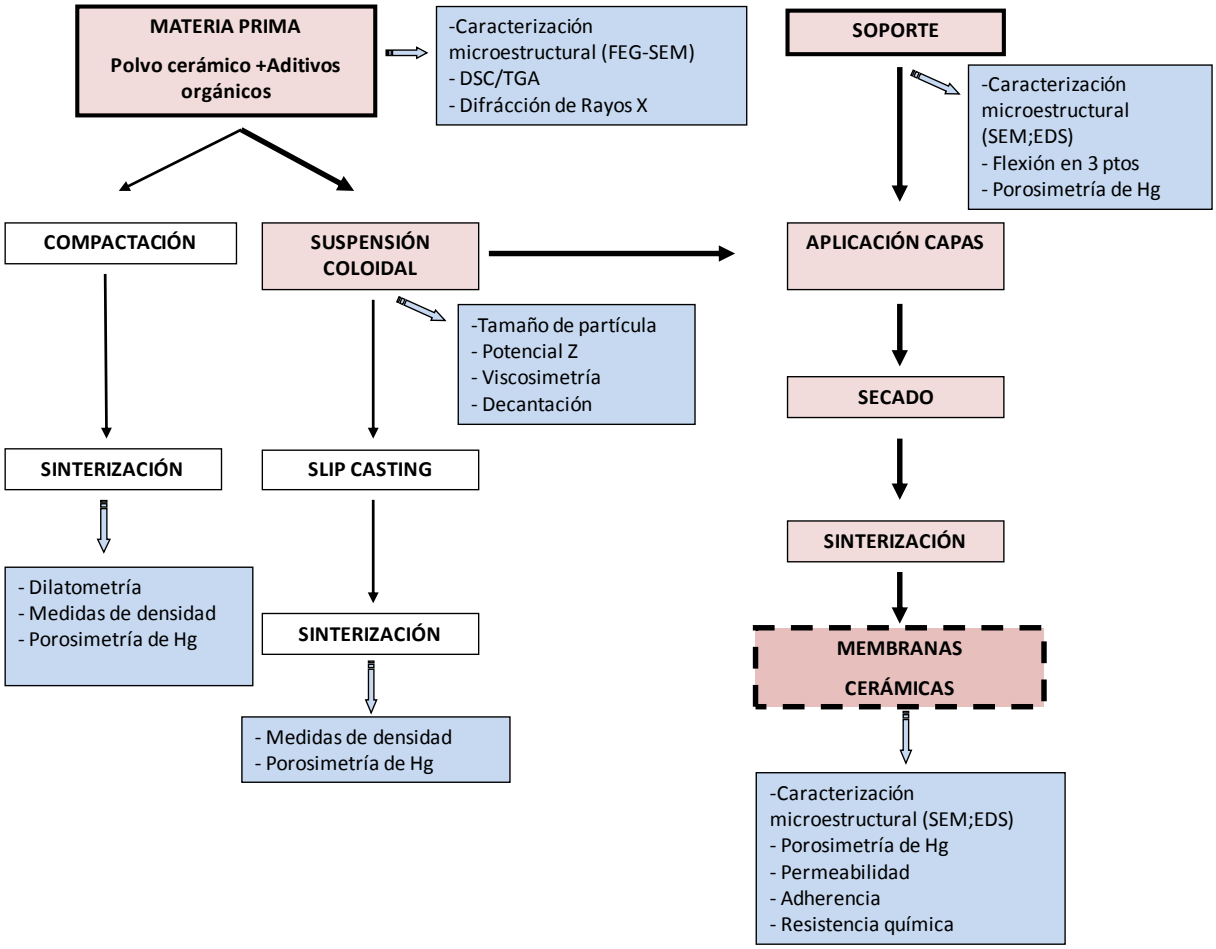


Figura 3-16. Esquema del proceso experimental llevado a cabo para la obtención de membranas para microfiltración y las técnicas de caracterización empleadas.

En color rojo se muestra la vía de fabricación de las membranas cerámicas para procesos de microfiltración. En color blanco la ruta para la obtención de compactos con los que caracterizar el polvo cerámico empleado y las diferentes mezclas preparadas, y en azul las técnicas de caracterización empleadas para caracterizar la materia prima, los compactos, las suspensiones y las membranas cerámicas obtenidas.

3.1.2.1 Materia prima

3.1.2.1.1 Polvos cerámicos

Para la fabricación de las capas intermedias y las capas activas se utilizaron polvos tanto de alúmina como de titania. Se adquirieron polvos de diferente tamaño de partícula con el objetivo de conseguir membranas con diferentes tamaños de poro comprendidos dentro del rango de la microfiltración.

3.1.2.1.1.1 Polvos de Al_2O_3

Con el fin de obtener membranas cerámicas con capas activas de alúmina, se adquirieron polvos a dos suministradores diferentes, con diferente granulometría. Del primer suministrador, al que denominaremos "A", se adquirieron tres polvos diferentes con tamaños de partícula de 0,4, 1,4 y 2,4 μm, identificados como A.M1, A.M2 y A.M3 respectivamente. Del segundo suministrador "B" se adquirieron también dos polvos, con tamaños de partícula de 0,5 y 2 μm. Debido a la similitud en el tamaño y en el área superficial de los polvos del suministrador "B" con los polvos A.M1 y A.M3, estos polvos se identificaron como B.M1 y B.M3, coincidiendo en número con los polvos del suministrador "A".

En la Tabla 3-4 se recogen las propiedades de los diferentes polvos de Al_2O_3 facilitados por el fabricante, donde se puede apreciar un área superficial mayor cuanto más fino es el polvo, debido a un tamaño de partícula menor. La pureza es aproximadamente del 99.7% en todos los casos.

Tabla 3-4. Resumen de las propiedades de los polvos de Al_2O_3 utilizados.

Polvo	Material	Tamaño medio de partícula (mm)	BET (m^2/g)	Pureza (%)
A.M1	Al_2O_3	0,4	7,9	99,8
A.M2		1,4	2,6	99,7
A.M3		2,4	1,8	99,7
B.M1	Al_2O_3	0,5	7-9	99,7
B.M3		2,0	1,2-1,8	99,7

3.1.2.1.1.2 Polvos de TiO_2

En la Tabla 3-5 se recogen las características de los dos polvos de titania adquiridos a dos suministradores diferentes.

En este caso se han estudiado dos rangos de tamaño de partícula: un tamaño de partícula fino, de 0,2 μm, y otro polvo con un tamaño de partícula entre 1 y 3 micras. Esta selección se realizó con el fin de obtener membranas con dos tamaños de poro diferentes. La pureza del polvo T.M1 es de un 99.5% mientras que la del polvo T.M2 es algo menor, de 99.3%.

Tabla 3-5. Resumen de las propiedades de los polvos de TiO_2 utilizados.

Polvo	Material	Tamaño medio de partícula (μm)	Fase cristalina	Pureza (%)
T.M1	TiO_2	0,2	Rutilo	99,5
T.M2		1-3	Anatasa	99,3

Los dos polvos, además de en el tamaño de partícula, también se diferencian en su fase cristalina. El polvo más fino se encuentra en la fase rutilo mientras que el polvo grueso presenta la fase anatasa, por lo que durante su sinterización puede llevarse a cabo su transformación a fase cristalina rutilo, en función de la temperatura alcanzada en el tratamiento térmico.

3.1.2.1.2 Aditivos orgánicos

Para la deposición de las capas sobre el soporte cerámico o sobre otras capas intermedias, es necesaria la preparación de suspensiones cerámicas coloidales estables, y por consiguiente, la utilización de defloculantes o dispersantes que proporcionen una buena dispersión del polvo en la suspensión. También se emplean diferentes aditivos orgánicos con el fin de aumentar la resistencia de la capa durante el secado y su posterior sinterización, para de este modo evitar defectos, como grietas y agujeros. Otra de las funciones de estos aditivos es la de controlar la viscosidad de la suspensión.

Tras estudios previos con otros ligantes y dispersantes, el estudio de la preparación de suspensiones coloidales se realizó con los que se detallan en la Tabla 3-6. Los aditivos orgánicos se han clasificado dependiendo de su función como dispersantes, ligantes, aditivos reológicos y plastificantes. En esta tabla también se muestra el estado en el que se encuentra el aditivo y en caso de encontrarse en solución, la concentración de la materia activa.

Como dispersante se seleccionó una preparación de ácidos carboxílicos identificado como DM. Por otro lado se emplearon 5 ligantes diferentes: 4 de un mismo suministrador y el ligante LM4, de un suministrador diferente. También se utilizó un plastificante consistente en un éter de celulosa y una preparación hidrocoloidal que actúa como agente reológico. La función de estos dos productos es la de evitar la formación de defectos generados por los ligantes durante su evaporación y mejorar la resistencia mecánica de las capas en verde y durante su sinterización.

Una vez depositadas las capas sobre los soportes, todos los aditivos orgánicos fueron eliminados durante una etapa de debinding incluida en el ciclo de sinterización.

Tabla 3-6. Resumen de las características de los aditivos orgánicos utilizados.

Función	Identificación	Estado	Composición
Dispersante	DM	Disolución (65%)	Preparación de ácidos carboxílicos
Ligante	LM1	Polvo	Carboximetilcelulosa sódica
	LM2	Disolución (25%)	PVA
	LM3	Disolución (60%)	Dispersión de polímeros acuosos
	LM4	Polvo	Éter de celulosa
	LM5	Polvo	Derivado de celulosa
Aditivo reológico	RM1	Polvo	Preparación hidrocoloidal
Plastificante	PM1	Polvo	Éter de celulosa

3.1.2.2 Preparación de suspensiones coloidales

Para la obtención de suspensiones coloidales estables se estudiaron diferentes formulaciones para cada polvo, variando en cada caso diferentes parámetros para optimizar tanto el contenido en sólidos del polvo, del dispersante y del resto de los aditivos orgánicos, así como su naturaleza. Estas variaciones se llevaron a cabo con el objetivo principal de encontrar suspensiones estables que dieran lugar a capas activas e intermedias homogéneas y libres de defectos.

También se estudió la influencia del contenido de aditivo orgánico y el porcentaje de polvo en la suspensión, en la viscosidad de dichas suspensiones. La viscosidad de las suspensiones juega un papel importante en el espesor de las capas depositadas, por lo que es importante conocer su comportamiento en función de los diferentes componentes de la formulación.

Las suspensiones se prepararon siguiendo este orden:

1. En primer lugar se mezclaron el H_2O y el dispersante.
2. A continuación se añadió el ligante.
3. En caso de requerirlo, se adicionó a la suspensión el aditivo reológico y/o el plastificante.
4. Por último se añadió el polvo a la suspensión.

La homogeneización de los componentes que forman las suspensiones se realizó empleando dos métodos diferentes de agitación: *agitación mediante túrbula* y *agitación de alta cizalla*. Una vez preparada la suspensión, se eliminaron las burbujas generadas durante la agitación utilizando una bomba de vacío conectada a una cámara en la que se encontraba la suspensión (Figura 3-17).



Figura 3-17. Sistema de vacío para la eliminación de aire de las suspensiones.

3.1.2.2.1 Agitación mediante túrbula

Para la realización de los primeros ensayos de deposición de capas se prepararon las suspensiones mediante la utilización de una túrbula (Figura 3-4).

Una vez pesados y añadidos el polvo y los aditivos orgánicos al agua desionizada, la mezcla se agitó durante 2 horas en la túrbula a una velocidad de 100 r.p.m., que es la velocidad máxima que nos proporciona esta túrbula. Para conseguir homogeneizar las suspensiones y evitar la formación de aglomerados se utilizaron como medio de molienda bolas de alúmina de 10 mm de diámetro.

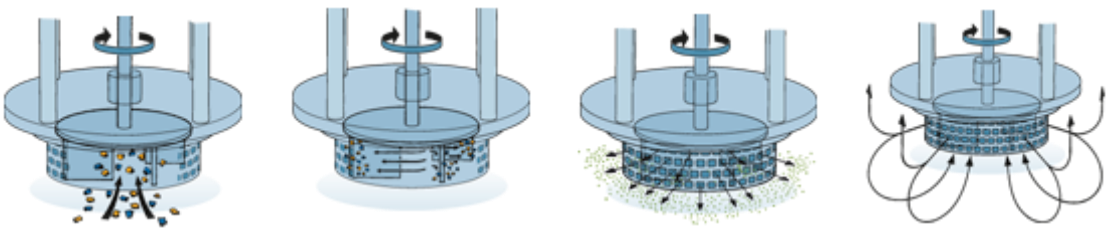
3.1.2.2.2 Agitación de alta cizalla

Con el fin de evitar la formación de aglomerados en las suspensiones cuando el volumen a mezclar es grande (>200 ml), se prepararon las suspensiones utilizando un agitador de alta cizalla (Sliverson L5M) como el que se muestra en la Figura 3-18. Además, debido a la posibilidad de utilizar velocidades de agitación de hasta 8000 rpm, los tiempos necesarios para el mezclado son muy inferiores a los requeridos en el mezclado mediante túrbula.



Figura 3-18. Agitador de alta cizalla Silverson L5M.

Este agitador está formado por una hélice de 4 cuchillas envuelto en una malla que gira por medio de un rotor. En la Figura 3-19 se muestra un esquema del funcionamiento del agitador. En primer lugar (a), debido a la rotación a alta velocidad de las cuchillas del rotor dentro del cabezal de mezclado, se produce una potente succión, dirigiendo el líquido y los sólidos hacia el centro del cabezal de trabajo. Entonces (b), la fuerza centrífuga dirige la suspensión hacia la periferia del cabezal de trabajo donde se somete a una acción de molido en la holgura, entre los extremos de las cuchillas del rotor y la pared interna de la malla. A esto le sigue un intenso cizallamiento hidráulico (c), forzando a los materiales de la suspensión a atravesar la malla a una gran velocidad. Los materiales que salen del cabezal se proyectan radialmente a gran velocidad hacia los lados del recipiente. Al mismo tiempo, el material o la suspensión "nueva" se dirige continuamente al cabezal de trabajo, manteniendo el ciclo de mezclado (d).



(a) *(b)* *(c)* *(d)*

Figura 3-19. Etapas del mezclado de las suspensiones mediante el agitador de alta cizalla Silverson L5M.

En este trabajo se han utilizado velocidades de agitación de 5000, 6000 y 7000 rpm, y tiempos de agitación de 5, 10 y 15 minutos.

3.1.2.3 Preparación de membranas no soportadas

Las capas depositadas sobre los soportes o las capas intermedias presentan un fino espesor, por lo que la cantidad de material a analizar es muy pequeño, y esto dificulta la caracterización de su tamaño de poro y de su porosidad.

Es por ello que se prepararon membranas no soportadas, tanto mediante la compactación de los polvos de microfiltración, como por la preparación de muestras a partir de las suspensiones coloidales mediante slip casting.

3.1.2.3.1 Compactación uniaxial

Al igual que con los polvos de extrusión, con el fin de estudiar el comportamiento de los diferentes polvos para las capas de microfiltración durante la sinterización y determinar sus propiedades a diferentes temperaturas, se prepararon compactos que contenían el polvo correspondiente y se les realizaron diferentes tratamientos térmicos.

Para la compactación uniaxial se utilizó una prensa hidráulica Tinius-Olsen (30Tn) (Figura 3-7), como la descrita en el apartado 3.1.1.3, y se prepararon compactos en verde a una presión de 50 MPa con distintas geometrías dependiendo del objetivo de los mismos:

- Geometría cilíndrica: cilindros de Φ=6 mm y h=6-7 mm para los ensayos de dilatometría.
- Geometría rectangular: barras de 25x7x6 mm^3 para la caracterización microestructural, caracterización de la porosidad y los ensayos de flexión.

3.1.2.3.2 Slip casting

Debido a la dificultad para caracterizar las capas activas depositadas, por su delgadez y por estar adheridas al soporte o a una capa intermedia, se prepararon muestras formadas a partir de las suspensiones coloidales mediante la técnica de slip casting. Esta técnica nos proporciona la posibilidad de caracterizar las suspensiones sin tener que depositarlas sobre el soporte o las capas intermedias. Consiste en verter la suspensión que contiene el polvo que queremos depositar en un molde de yeso poroso, en el cual se irá formando una capa con nuestro material. Repitiendo este proceso y tras su secado, se obtiene al final una pieza fácilmente extraíble del molde y con la que poder llevar a cabo la caracterización de la capa de un modo no soportado.

Para ello, se prepararon suspensiones coloidales con un elevado contenido en sólidos, de entre un 50 y un 80%, para así poder depositar más polvo en cada uno de los llenados del molde y minimizar el

tiempo necesario para la obtención de la pieza de capa no soportada. El contenido en sólidos de las suspensiones varía dependiendo del polvo que se va a depositar.

El molde de yeso (Figura 3-20) sobre el cual se vierte la suspensión contiene una cavidad cilíndrica de 20 mm de diámetro y 25 mm de altura. Por tanto, esta fue la geometría y dimensiones de las muestras de capas no soportadas.

A estas piezas se les realizaron diferentes tratamientos térmicos y posteriormente se caracterizó su porosidad mediante medidas de porosimetría de mercurio y de densidad en agua. También se analizó su morfología y estructura mediante microscopía electrónica de barrido.



Figura 3-20. Molde de escayola para probetas de slip casting.

3.1.2.4 Membranas sobre soportes porosos: membranas soportadas

Una vez preparadas las suspensiones coloidales, éstas fueron depositadas sobre los soportes extruidos o sobre las capas intermedias, obteniendo una fina capa de material, que tras el secado y su posterior sinterización formaron las capas de microfiltración.

La aplicación de estas capas se realizó utilizando dos técnicas diferentes: la técnica de *dip coating* y la de *llenado o colaje con bomba*.

3.1.2.4.1 Soportes comerciales

Debido a que el desarrollo de los soportes cerámicos comenzó algo más tarde que el desarrollo de las capas de microfiltración, inicilamente la deposición de las suspensiones se realizó sobre soportes comerciales monocanal y multicanal de dos fabricantes diferentes, siendo su composición la principal diferencia entre ambos. Por un lado se adquirieron soportes puramente de alúmina y por otro lado soportes de alúmina y titania en una proporción 25/75 respectivamente. En ambos casos el tamaño de poro del soporte proporcionado por los suministradores es de entre 5 y 7 μm, tanto en los soportes monocanal como en los multicanal.

Los soportes de un único canal se utilizaron para realizar los primeros ensayos. Estos soportes presentan un diámetro exterior de 10 mm y un diámetro interior de 6 mm. Una vez seleccionada la suspensión que mejores resultados proporcionaba, tanto la formulación de la suspensión como las condiciones de aplicación se optimizaron mediante aplicaciones sobre soportes multicanal, con un diámetro exterior de 25,4 mm aproximadamente y compuesto por 19 canales con un diámetro interior de cada canal de 3.3 mm aproximadamente.

En la Figura 3-21 se muestra el aspecto y las dimensiones de los dos tipos de soportes cerámicos.

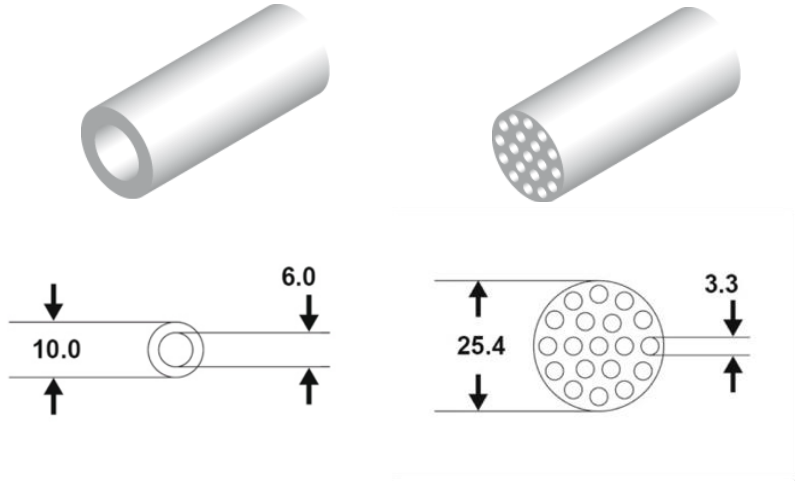


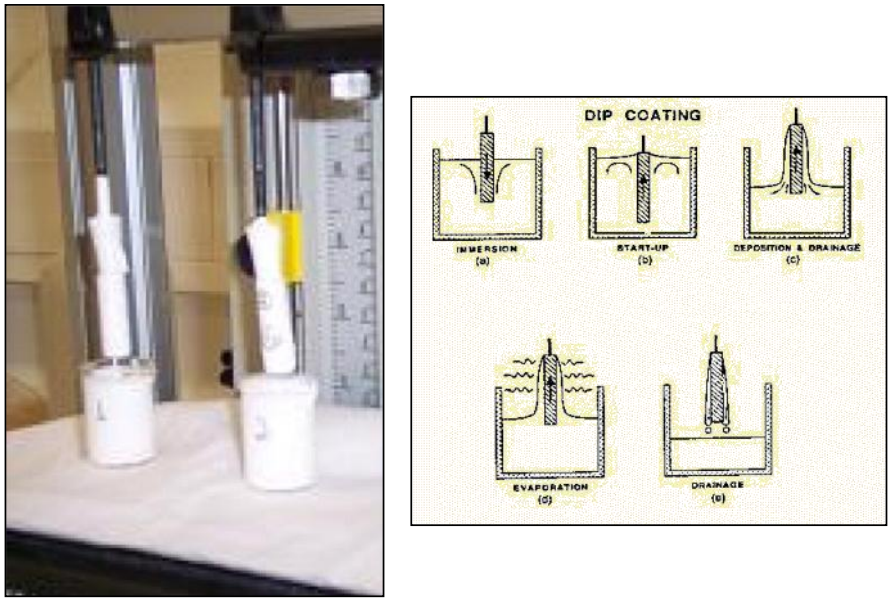
Figura 3-21. Geometría y morfología de los soportes comerciales monocanal y multicanal.

3.1.2.4.2 Dip coating

Se empleó la técnica de dip coating para aplicar capas activas sobre soportes monocanal, y por tanto, para realizar los primeros ensayos con las suspensiones coloidales formuladas.

Esta técnica consiste en sumergir el soporte en el interior de la suspensión a una velocidad determinada. A continuación se mantiene sumergida durante un tiempo concreto y el soporte es de nuevo extraído a una velocidad controlada.

En la siguiente figura se muestran el montaje utilizado (a) y un pequeño esquema del proceso (b).



(a) (b)

Figura 3-22. (a)Montaje y (b) esquema del proceso de dip coating.

Para controlar la velocidad de inmersión y extracción del soporte, se utilizó un equipo Instron mini44. Estas velocidades variaron desde los 20 hasta los 80 mm/min y los tiempos de inmersión fueron de 0 a 60 segundos.

Al contrario de lo que se muestra en la Figura 3-22 (b), nuestro objetivo es depositar la capa en la superficie interior de los canales del soporte. Por ello, para evitar que se depositase también en la pared exterior, se cubrió la superficie exterior de los soportes con teflón o film transparente (Figura 3-22 (a)).

3.1.2.4.3 Llenado o colaje con bomba peristáltica

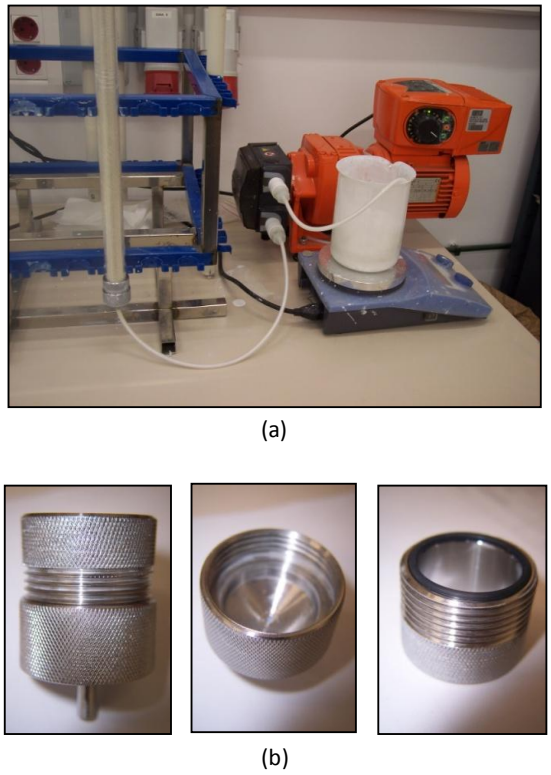
Una vez realizados los ensayos de llenado mediante dip coating sobre soportes monocanal, y tras seleccionar las suspensiones coloidales que mejores resultados ofrecían, se procedió al llenado de soportes multicanal utilizando una bomba peristáltica.

Previamente los soportes fueron cubiertos con film transparente o con teflón en su superficie exterior para disminuir la capilaridad del soporte. De este modo se evita que durante la aplicación de las capas en los canales interiores del soporte, el agua de la suspensión permee en exceso hacia el exterior del soporte, lo que provocaría un cambio en la concentración de la suspensión e irregularidades en la capa aplicada.

El llenado de los soportes se realizó utilizando una bomba peristáltica (Watson Marlow) que bombeó la suspensión desde el recipiente que lo contenía hasta el interior del soporte a una velocidad

controlada. El soporte se colocó en posición vertical sujetado por una pinza. En la Figura 3-23 (a) se puede ver una fotografía del montaje para el llenado.

Durante el llenado la suspensión se mantuvo agitando utilizando una placa magnética y un imán. La suspensión se conectó a la bomba mediante un tubo de silicona de 2,4 mm de diámetro y la bomba a su vez se conectó mediante un tubo con las mismas características al embudo del soporte. Este embudo se colocó en la parte inferior del soporte con el fin de poder conectar el tubo al soporte y facilitar el llenado por sus 19 canales. La morfología y geometría del embudo puede apreciarse en detalle en la Figura 3-23 (b).



(a)

(b)

Figura 3-23. (a) Montaje del proceso de llenado; (b) Detalle del embudo empleado en el proceso de llenado.

Por último, se puso en la parte superior del soporte un tubo de metacrilato del mismo diámetro que el soporte y hueco en su interior, para evitar que la suspensión se derramase una vez hubiera llenado todo el soporte.

Una vez completado el llenado del soporte, se paró la bomba y se mantuvo la suspensión en el interior durante un tiempo determinado. Una vez transcurrido este tiempo se accionó de nuevo la bomba, pero esta vez en dirección opuesta para vaciar el soporte, o simplemente se extrajo el tubo de llenado y se dejó vaciar la suspensión por gravedad.

Las velocidades de llenado utilizadas fueron de entre 125 y 470 mm/min. El tiempo de mantenimiento fue de entre 20 y 60 segundos, y la velocidad de vaciado fue de 45 mm/min y por gravedad.

3.1.2.5 Secado

Una vez aplicadas las capas activas y tras quitar el teflón o film transparente que envolvía la parte exterior del soporte, las membranas se dejaron secar para eliminar el exceso de agua antes de ser sinterizadas. Este secado se hizo tanto a temperatura ambiente como a temperatura controlada, y en ambos casos las membranas se colocaron en posición vertical. En el primer caso, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas antes de introducirlas en el horno de sinterización. En el segundo caso, tras dejarlas secar a temperatura ambiente durante 2 horas, se introdujeron en una estufa de aire a 40 ºC y se fue aumentando la temperatura a una velocidad de 1ºC/min hasta llegar a los 70ºC y se mantuvieron a esta temperatura durante 2 horas. La estufa utilizada es la misma que se utilizó para secar los soportes extruidos (Figura 3-11 (a)).

Las membranas con una longitud superior a los 300 mm se secaron solamente a temperatura ambiente, debido a las limitaciones dimensionales de la estufa.

3.1.2.6 Sinterización

Para definir el ciclo de sinterización de las capas aplicadas, se realizaron ensayos de dilatometría de los diferentes polvos para conocer su densificación en función de la temperatura, y también ensayos de DSC-TGA de los compuestos orgánicos para conocer su temperatura de eliminación. Estas dos técnicas ya han sido descritas en los apartados 3.1.1.6.1 y 3.1.1.6.2.

3.1.2.6.1 Ciclo de sinterización

La etapa de sinterización se llevó a cabo en una atmósfera de aire en un horno LINDBERG 1700 tipo mufla para capas depositadas sobre soportes de una longitud no superior a los 300 mm y para los compactos, debido a las dimensiones de la cámara del horno. Para sinterizar las capas depositadas sobre soportes de una longitud de hasta 1300 mm se utilizó un horno de aire del fabricante Grupo Piroval que alcanza una temperatura de hasta 1550 ºC. Estos hornos son los mismos que se emplearon para sinterizar los soportes cerámicos extruidos (Apartado 3.1.1.6).

Tanto para la sinterización de compactos como para la sinterización de las capas, se emplearon los mismos ciclos térmicos descritos en el apartado de extrusión. En la siguiente figura se muestran los dos ciclos. En ambos casos, las temperaturas de sinterización fueron desde 900 hasta 1450 ºC.

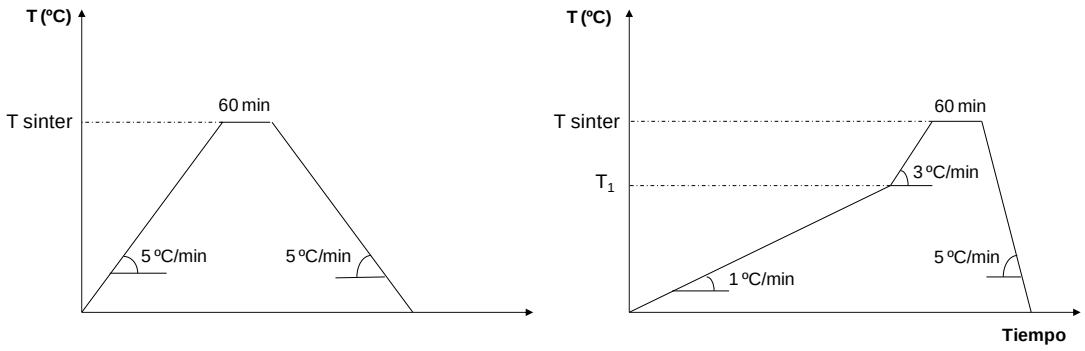


Figura 3-24. (a) Ciclo de sinterización para compactos y (b) ciclo de sinterización para membranas no soportadas y soportadas.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se explican las técnicas experimentales correspondientes a la caracterización de los polvos utilizados para la fabricación de los soportes y para las capas de microfiltración (tamaño de partícula con el equipo Zetasizer Nano, identificación de fases mediante RX, estudio microscópico a través de SEM y FEG-SEM y medidas de humedad), la caracterización de las suspensiones coloidales preparadas (viscosimetría y estudio de estabilidad mediante medición de Potencial Z y decantación) y las técnicas utilizadas para la caracterización de los soportes y las membranas cerámicas sinterizadas (densidad aparente, tamaño de poro, resistencia mecánica, caracterización microestructural mediante SEM, pruebas de flujo y resistencia química).

3.2.1 POLVO

3.2.1.1 Medición de humedad

La humedad de los polvos cerámicos empleados en la fabricación de los soportes porosos de Al_2O_3, y la humedad de las pastas cerámicas preparadas con el polvo cerámico, los diferentes aditivos orgánicos y agua, se midió mediante un determinador de humedad KERN MLS-C, que se muestra en la Figura 3-25.



Figura 3-25. Determinador de humedad KERN MLS-C.

Este equipo determina la humedad de las muestras por medio de la desecación empleando un radiador infrarojo de 400W, que presenta numerosas ventajas:

- Calentamiento uniforme de la muestra desde arriba, sin riesgo de quemar la superficie de la muestra.
- Margen de temperatura de medida entre 50 y 160ºC.
- Gran precisión de medición, de hasta un 0,01 %.
- Posibilidad de emplear diferentes programas de desecación (suave, estándar, en etapas, etapa de precalentamiento ("boost")).

Para realizar las medidas se introdujeron muestras con un peso inferior a 50 gramos, y se les aplicó un calentamiento continuo hasta 120ºC, manteniéndolo a esta temperatura hasta no observar cambios en la pérdida de masa.

3.2.1.2 Difracción de Rayos X

Con el objetivo de determinar las fases cristalinas presentes en la microestructura de los polvos cerámicos de partida, se empleó la técnica de difracción de Rayos-X.

Para ello se utilizó un difractómetro PHILIPS 1PW 1825 (Figura 3-26) provisto de un software ICDD para la adquisición y el tratamiento de datos. La radiación empleada corresponde a la línea promedio Kα del Cu: 1,54184 Å (Kα1=1,54056 Å y Kα2=1,54439 Å) (Culity B.D. 1978), y el potencial acelerador y la corriente utilizados para las medidas fueron 40 kV y 40 mA respectivamente.

El polvo se colocó en un porta muestras y se enrasó para poder tener una superficie plana. Las condiciones de barrido fueron: un rango (2θ) de 10-80º, un paso de 0,025º2Th y un tiempo por paso de 1 s.

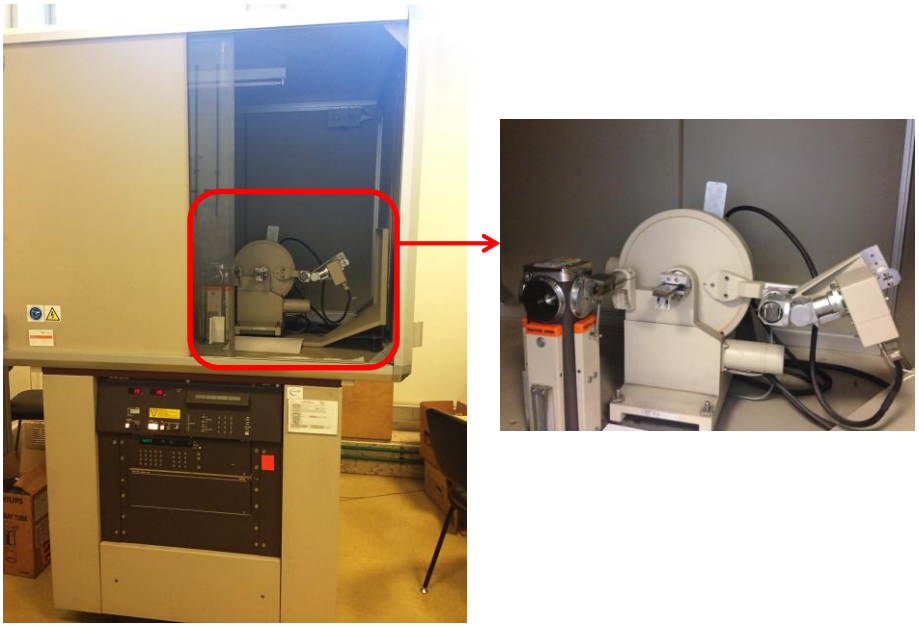


Figura 3-26. Difractómetro de RX PHILIPS 1PW 1825.

3.2.1.3 Caracterización microestructural

3.2.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio XL30CP, como el que se muestra en la Figura 3-27, se empleó para la obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los polvos empleados en el desarrollo de los soportes cerámicos.

Estos microscopios son capaces de generar un haz de electrones con un potencial máximo de 30 KV por medio de la emisión termoiónica de un filamento de Wolframio hasta 2800 K, produciendo un alto vacío de 10^{-6} mbar en la cámara de la muestra. Posee una resolución teórica de 3 nm, si bien, es difícil conseguir buena resolución menor de 10nm.

Este microscopio dispone de detectores de electrones retrodispersados (BSE: *Back Scattered Electrons*) de mayor energía y profundidad de campo, que muestran un contraste por diferencias en la composición química, y electrones secundarios (SE: *Secondary Electrons*), de baja energía, que ofrecen un contraste topográfico. Se utilizaron, en la mayoría de los casos, 20 kV, y un tamaño de spot adecuado a los aumentos de la imagen.

Así mismo, estos equipos son capaces de obtener espectros de dispersión de energía de Rayos-X (EDS: *Energy Dispersive Spectrometry*) para microanálisis cualitativo y cuantitativo de la composición química en puntos concretos o zonas de interés.



Figura 3-27. Microscopio Philips XL30CP.

Este microscopio posee la aplicación de presión controlada, pudiéndose trabajar con bajo vacío, menor de 1.5 mbar, empleando el detector BSE. De este modo se pueden observar muestras poco conductoras o aislantes sin efectos de carga electrostática, como es el caso de las probetas y polvos estudiados. Al introducir las muestras se usaron guantes y pinzas para evitar la contaminación y humedad al manipularlas.

El polvo se colocó sobre un pequeño soporte metálico y se adhirió a su superficie mediante la aplicación de unas gotas de etanol y que antes de introducir el polvo en la cámara del microscopio fue evaporado.

3.2.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FEG-SEM)

El polvo empleado en el desarrollo de las capas de microfiltración no se pudo caracterizar mediante SEM convencional, debido al fino tamaño de sus partículas.

Para la obtención de imágenes microestructurales de alta resolución se ha empleado la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FEG-SEM), que se ha realizado con un equipo Dual Beam Quanta 3D FEG (Figura 3-28), que está compuesto por dos cañones, uno de electrones y otro de iones, que forman un ángulo de 52 º entre sí. El cañón de electrones funciona como un FEGSEM convencional, y ha sido el utilizado en la presente tesis para la caracterización microestructural de los polvos cerámicos empelados en el desarrollo de las capas para microfiltración.



Figura 3-28. Equipo Dual Beam Quanta 3D FEG.

A diferencia de un SEM convencional (termoiónico), en el FEG-SEM funciona como un cátodo una punta muy fina de wolframio (diámetro de la punta ~ 1-10 μm), logrando la emisión de electrones de bajo ángulo con una diferencia de potencial entre cátodo ánodo en el orden de 1-30 kV. El diámetro de haz en el cañón es mucho menor que en el termoiónico (20 nm frente a 10 μm), por lo que se puede conseguir una mayor resolución (1,2 nm), mejor brillo y contraste, y menor dispersión del haz de electrones que en un SEM convencional. Por ello, se ha utilizado esta técnica para la caracterización de los polvos cerámicos de Al_2O_3 y TiO_2 con tamaño de partícula más fino, empleados en la deposición de capas para microfiltración.

El equipo se ha utilizado en modo de bajo vacío para que los polvos no sufran los efectos de la carga electrostática. Las condiciones de trabajo generalmente utilizadas han sido modo estándar, 10-30 KV, spot entre 1 y 4, y 1 mbar, aunque se ha ido variando en función del material observado. Se ha utilizado el detector LVSED.

La preparación de las probetas se realizó igual que para el SEM, depositando el polvo sobre un pequeño soporte metálico y adhiriéndolo a su superficie mediante la aplicación de unas gotas de etanol, que se evaporará antes de introducir la muestra en la cámara del microscopio.

3.2.2 SUSPENSIONES COLOIDALES

3.2.2.1 Viscosidad

Las medidas de viscosidad de las diferentes suspensiones coloidales se hallaron utilizando un viscosímetro rotacional de velocidad controlada Brookfield DV-II+Pro, que se muestra en la Figura 3-29. Este viscosímetro es capaz de medir la viscosidad de un fluido a velocidades de cizalla dadas. El

principio de funcionamiento es la transmisión del movimiento de un rotor (que se introduce en el fluido a analizar) a un muelle calibrado. El arrastre viscoso del fluido en contra del rotor, también llamado spindle, se mide por la deformación del muelle, que a la vez se mide con un transductor rotativo.



Figura 3-29. Viscosimetro rotacional Brookfield DV-II+Pro.

Para llevar a cabo la medidas se utilizó un adaptador para volúmenes de muestras pequeñas, consistente en un recipiente y un rotor (ó spindle) cilíndricos, que nos permiten llevar a cabo medidas precisas de viscosidad con volúmenes de muestra de 7,1 ml.

La forma de proceder ha sido siempre asegurando la inexistencia de burbujas de aire bajo el rotor y sus paredes una vez introducido en el fluido, y esperando 5 minutos antes de tomar la medida de viscosidad, cerciorándonos en todos los casos de que el valor de viscosidad sea estable. Para las medidas se realizaron ensayos a velocidades de 50 y 100 rpm.

3.2.2.2 Estabilidad

La estabilidad de las suspensiones se estudió mediante ensayos de decantación y mediante la medida del Potencial Z y el tamaño de partícula del polvo en la suspensión.

3.2.2.2.1 Ensayos de decantación

Con el objetivo de cuantificar la estabilidad de las suspensiones coloidales, se estudió la decantación de éstas desde el momento de su preparación. Para ello, se midió la capa clara formada en la parte superior de la suspensión. Esta capa clara se forma debido a la decantación de las partículas, las cuales se concentran en el fondo del tubo de ensayo aumentando su opacidad en esa zona, y por tanto, disminuyéndola en la parte superior de la suspensión.

Las diferentes suspensiones fueron vertidas en tubos de ensayo graduados y en primer lugar se midió la altura o el volumen de la suspensión antes de comenzar a decantar, es decir, cuando el tiempo de ensayo es igual a cero. Una vez vertidas las suspensiones se puso el cronómetro en marcha y se midió la cantidad de capa clara formada en la suspensión a diferentes tiempos.

En la Figura 3-30 se puede ver un pequeño esquema del proceso de clarificación de las suspensiones con el tiempo.

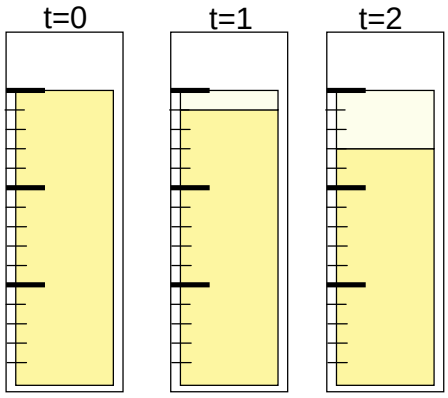


Figura 3-30. Proceso de clarificación de las suspensiones en función del tiempo.

Una vez finalizado el ensayo y tras tomar los valores a diferentes tiempos, se definió el porcentaje de decantación para cada suspensión a diferentes tiempos mediante la siguiente ecuación:

$$\%\, decantado = \frac{h\ capa\ clara}{h\ total} x 100 \qquad Ec.\ 3\text{-}2$$

donde:

h capa clara: altura de la capa clarificada

h total: altura total de la suspensión en el tubo de ensayo

3.2.2.2.2 Tamaño de partícula y Potencial Z

Para definir la estabilidad del polvo en una suspensión también se midieron el tamaño de partícula y el Potencial Z de las suspensiones. En ambos casos se utilizó el analizador de partículas Zetasizer Nano ZS de Malvern a través de la técnica DLS (*Dinamic Light Scattering*). En la Figura 3-31 se presenta este dispositivo.



Figura 3-31. Equipo Zetasizer Nano ZS.

Tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula de los polvos cerámicos y del polvo en suspensión empleados en la aplicación de capas, se estudió utilizando el analizador de partículas Zetasizer Nano ZS. El ensayo consiste en iluminar las partículas con un láser y analizar la intensidad de las fluctuaciones en la luz dispersada para obtener así tres parámetros: el tamaño de partícula, el potencial Z y el peso molecular.

Este analizador basa sus interpretaciones en el movimiento browniano de las partículas, esto es, las partículas pequeñas se mueven o difunden más rápido en un líquido que las partículas grandes. Si se toman dos imágenes de la muestra en un espacio de tiempo corto, se puede ver cuánto se han movido, y lo grandes que son, ya que si hay un movimiento pequeño, serán partículas grandes y viceversa. El tamaño se determina entonces usando la relación entre la rapidez de difusión y el tamaño. En la Figura 3-32 se muestra una explicación gráfica de este proceso. Usando este conocimiento y la relación entre la velocidad de difusión y el tamaño, se determina el tamaño de partícula.

Para llevar a cabo las medidas de tamaño de partícula de los polvos cerámicos empleados en la fabricación de los soportes, así como en las membranas de microfiltración, se prepararon suspensiones con un 1% de dispersante y un 10% del polvo a analizar, que fueron posteriormente diluidas al 0.1% para conseguir muestras con una opacidad adecuada para la medida.

Mediante esta técnica también se midió el tamaño de partícula del polvo en las suspensiones preparadas. En este caso las suspensiones también se diluyeron para conseguir que la opacidad fuera la adecuada para su medición.

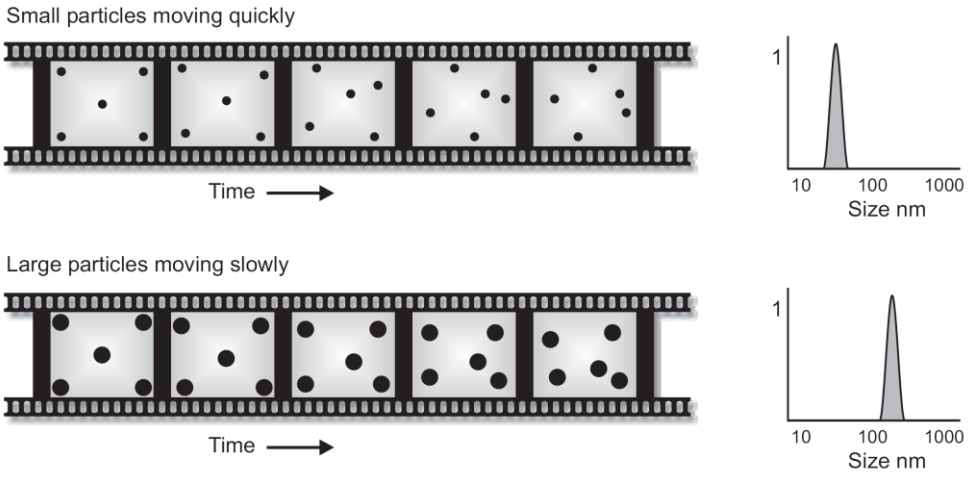


Figura 3-32. Determinación del tamaño de partícula en base a su movimiento browniano.

Potencial Z

También mediante el Zetasizer Nano se calculó el Potencial Z de las suspensiones. El Potencial Z es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados (Figura 3-33).

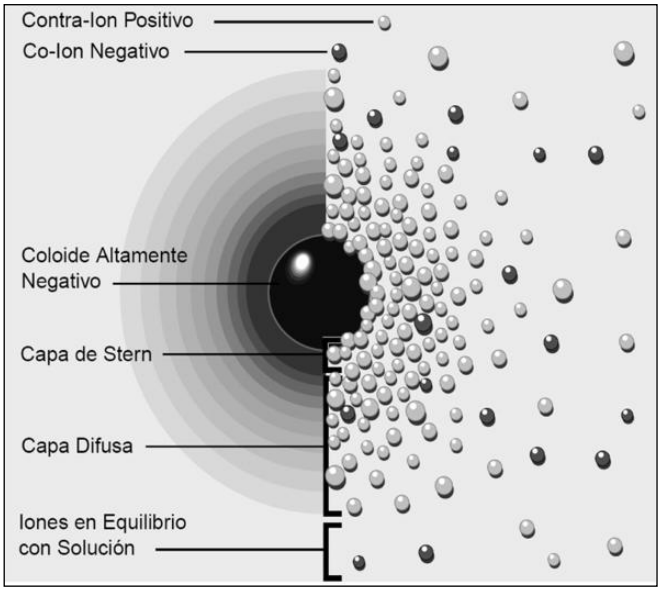


Figura 3-33. Representación de la doble capa.

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la *capa de Stern*.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contraiones. Éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

De forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *coiones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide.

A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa.*

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta.

La relación entre el potencial zeta y el potencial de superficie depende del nivel de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que el potencial zeta sea una buena aproximación del potencial de superficie.

Si todas las partículas en suspensión tienen un elevado potencial z positivo o negativo, estas partículas tenderán a repelerse las unas a las otras evitando la formación de aglomerados. En cambio, si el valor de potencial z es bajo, no habrá suficientes fuerzas de repulsión para evitarlo. Se consideran estables las partículas con un potencial z más positivo que +30 mV o más negativo que -30 mV.

Para poder calcular el Potencial Z de nuestro coloide, se llevó a cabo un ensayo electroforético en el equipo Zetasizer Nano ZS. La muestra se coloca en una celda en la que tenemos dos electrodos y a la que se le aplica un potencial. Las partículas se mueven en dirección al electrodo de carga opuesta, y la velocidad a la que lo hacen es medida mediante la técnica LDV (Laser Doppler Velocimetry). La velocidad a la que se mueve la partícula dependerá de los siguientes factores: Fuerza del campo eléctrico o gradiente del voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el Potencial Z. La velocidad de una partícula en un campo eléctrico es denominada generalmente como la Movilidad Electroforética.

Conociendo estos parámetros podremos obtener el valor de Potencial Z de nuestra suspensión aplicando la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \qquad \textit{Ec. 3-3}$$

donde:

Z: Potencial Z
U_E: Mobilidad Electroforética
ε: Constante dieléctrica
η: Viscosidad
f(ka): Función de Henry (1.5 o 1.0)

El factor que afecta en mayor medida al potencial Z es el pH. Por tanto siempre que demos el valor de potencial z de una suspensión lo haremos respecto a un pH.

3.2.3 SOPORTES Y MEMBRANAS CERÁMICAS

3.2.3.1 Densidad aparente, densidad bulk, porcentaje de porosidad y tamaño de poro

Con el objeto de determinar el grado de densificación de los soportes extruidos, los compactos y las capas no soportadas, se calculó la densidad aparente (o bulk) y la densidad esqueleto de las muestras sinterizadas. Estas densidades se calcularon mediante medidas de densidad en H_2O y mediante porosimetría de Hg. Posteriormente, con este dato y el de la densidad teórica se consiguió el valor de la porosidad de las muestras. Mediante porosimetría de mercurio se obtuvieron también los tamaños de poro de las diferentes muestras.

La densidad de un material se define como la masa M del mismo por unidad de volumen V (Ec. 3-4).

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad \textit{Ec. 3-4}$$

Se adoptará siempre para calcular la densidad el valor de la masa de la muestra seca a peso constante (Ec. 3-5).

$$Masa\ probeta = Masa\ sólido + Masa\ aire\ \cong Masa\ sólido\ = M_S \qquad \textit{Ec. 3-5}$$

En un material poroso caben distinguir tres tipos de volúmenes que dicho material puede presentar en el espacio: el volumen ocupado por la parte sólida (V_S), el volumen ocupado por los poros cerrados (V_{PC}) y el volumen ocupado por los poros abiertos (V_{PA}). En la Figura 3-34 se muestra una representación de poros abiertos y cerrados en un material.

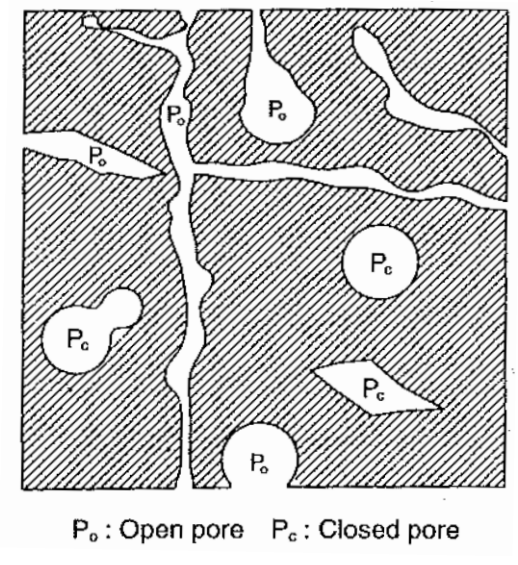


Figura 3-34. Poros abiertos (P_o) y cerrados (P_c) en un material.

Así el volumen total (V_T) de un material es la suma de estos tres (Ec. 3-6).

$$V_T = V_S + V_{PC} + V_{PA} \qquad \textit{Ec. 3-6}$$

El porcentaje de porosidad se define como se muestra en la Ec. 3-7.

$$\%\, Porosidad = \frac{V_{PC} + V_{PA}}{V_T} \qquad \textit{Ec. 3-7}$$

Sin embargo, la porosidad efectiva de una membrana se denomina porosidad aparente, y se define como se indica en la Ec. 3-8.

$$\%\, Porosidad\ aparente = \frac{V_{PA}}{V_T} \times 100 \qquad \textit{Ec. 3-8}$$

Se pueden definir 3 tipos de densidades:

$$Densidad\ real = \frac{M_S}{V_S} \qquad \textit{Ec. 3-9}$$

$$Densidad\ aparente = \frac{M_S}{V_T} \qquad \textit{Ec. 3-10}$$

$$Densidad\ del\ esqueleto = \frac{M_S}{V_{PC} + V_S} \qquad \textit{Ec. 3-11}$$

Para comprender mejor estas definiciones de densidad se muestra en la Figura 3-35 los tipos de volúmenes asociados a cada densidad.

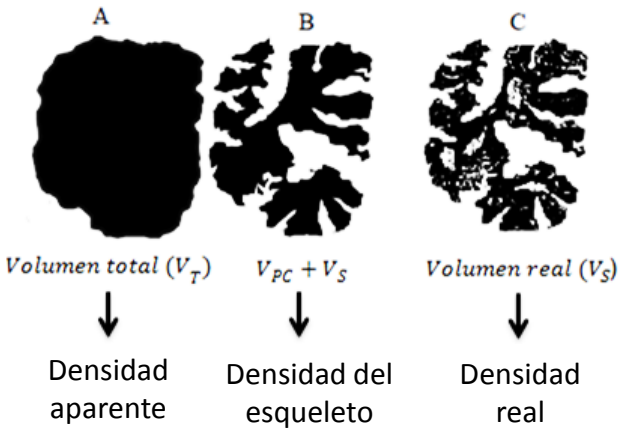


Figura 3-35. Tipos de volúmenes en un material poroso y densidades asociadas.

La densidad aparente y la densidad esqueleto se ha medido mediante el principio de Arquímedes y mediante porosimetría de Hg.

3.2.3.1.1 Densidad en H_2O

La densidad aparente y la densidad esqueleto de las muestras extruidas y de los compactos se calcularon mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua destilada. Esta técnica se ha utilizado para conocer el grado de densificación de las muestras.

Para llevar a cabo estas medidas, en primer lugar se pesa la muestra seca (W_1) y se coloca en un vaso de precipitados dentro de una camara estanca. Se hace vacío en el interior de la cámara durante 30 minutos y a continuación se introduce progresivamente agua destilada en el vaso a través de un tubo hasta que la muestra está totalmente sumerguida dentro del líquido, y se mantiene durante otros 30 minutos en vacío, para asegurar que el agua penetra en todos los poros. Una vez transcurrido el tiempo se desconecta el vacío y se extrae el vaso de precipitados de la cámara. La muestra se saca del agua y seguidamente se pesa dentro del agua destilada (W_2: masa de la muestra sumergida). Finalmente, se eliminan las gotas de agua de la superficie de la probeta utilizando un trapo ligeramente húmedo y se pesa (W_3: masa de la probeta húmeda).

Para ello se utilizó una balanza Mettler Toledo AB204 con una precisión de 0.0001g, que se muestra en la siguiente figura.



Figura 3-36. Balanza de precisión Mettler Toledo AB204.

Con los datos de las tres masas (W_1, W_2 y W_3) pueden calcularse la densidad aparente, la densidad bulk y el porcentaje de porosidad aparente, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Densidad\ esqueleto\ = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \qquad \textit{Ec. 3-12}$$

$$Densidad\ aparente\ = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \qquad \textit{Ec. 3-13}$$

$$\%\ Porosidad\ aparente\ = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100 \qquad \textit{Ec. 3-14}$$

3.2.3.1.2 Porosímetro de Hg

Con el objetivo de determinar el tamaño de poro de las muestras sinterizadas y su porosidad, es decir, el volumen de porosidad abierta o aparente, el tamaño medio de poro, la distribución de tamaños de poro, el área superficial, y también las densidades aparente y esqueleto, se utilizó un porosímetro de mercurio MICROMERITICS Autopore IV (Figura 3-37).

El mercurio no penetra en los materiales al entrar en contacto si no es forzado; es decir, la entrada en los poros requiere de la aplicación de una presión externa. Debido a que el mercurio posee un área superficial alta, las fuerzas moleculares de la superficie tienden a contraer su volumen de forma que reducen su área superficial. La ecuación de Washburn describe este comportamiento igualando la

fuerza con la que el mercurio se resiste a entrar dentro del poro, y la fuerza debida a la presión aplicada sobre el poro (Ec. 3-15), llegando a una expresión donde el diámetro de poro es inversamente proporcional a la presión como se muestra en la Ec. 3-16. De esta manera, partiendo de las medidas de volumen de mercurio introducido en el sólido a cada presión, se puede calcular el diámetro de poro.

$$-\pi D\gamma cos\theta = \frac{\pi D^2}{4}P \qquad \textit{Ec. 3-15}$$

$$D = \frac{-4\gamma cos\theta}{P} \qquad \textit{Ec. 3-16}$$

donde:

D: diámetro de poro

γ: tensión superficial del mercurio= 485 dinas/cm

θ: ángulo de contacto = 130º

P: presión aplicada (dinas)

Empleando estas ecuaciones se puede conocer, a través de los ensayos del porosímetro, el tamaño medio de los poros y su concentración (%) a cada valor de presión aplicada, y a partir de estos datos, otros parámetros como densidad aparente, densidad esqueleto, área superficial, permeabilidad y tortuosidad.

Para la realización de los ensayos se utilizó un penetrómetro (Figura 3-37) que consiste en un vástago (parte cilíndrica alargada metálica por donde se introduce el mercurio mediante presión) y una cápsula de vidrio en la parte superior donde se coloca la muestra. El proceso de medida se realizó en 2 etapas: la primera, de “baja presión” que consiste en un proceso de vacío para expulsar los gases adsorbidos y la humedad de la muestra seguido del llenado del vástago sin que el mercurio penetre en los poros, excepto los de gran tamaño, y la segunda etapa, de “alta presión”, donde el mercurio es introducido en la porosidad abierta de la muestra, forzado por las altas presiones.

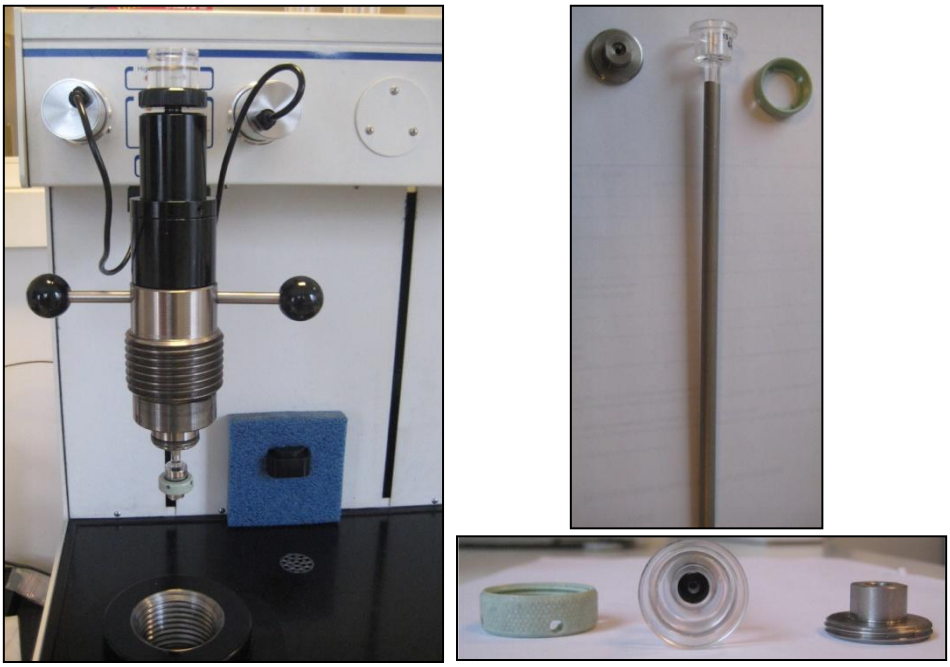


Figura 3-37. Porosímetro de mercurio MICROMERITICS Autopore IV, penetrómetros y cierres.

3.2.3.2 Caracterización microestructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización microestructural de los soportes, las membranas cerámicas y los diferentes compactos, también se utilizó el microscopio electrónico de barrido Philips XL30CP. La descripción y características de este microscopio ya han sido detalladas en el apartado 3.2.1.3.1.

Se analizaron tanto el corte longitudinal como transversal de las muestras (Figura 3-38), con el fin de estudiar la calidad superficial del soporte y las diferentes capas, y el espesor de estas últimas respectivamente. Para ello, los cortes se realizaron empleando una cortadora Labotom 3 de Struers (Figura 3-39), con un disco de corte de diamante y a continuación se lijaron con lijas de 120, 240, 400 y 600 (número de partículas abrasivas por cm^2). La microestructura de los soportes también se estudió mediante el análisis de la superficie de fractura.

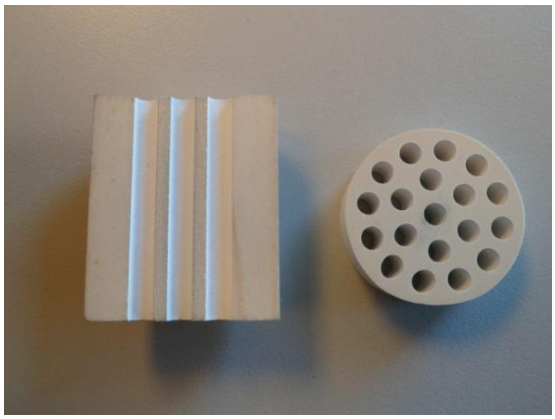


Figura 3-38. Corte transversal para el análisis de superficie y medición de espesor.



Figura 3-39. Cortadora Labotom 3.

3.2.3.3 Propiedades mecánicas: Ensayos de flexión en tres puntos

La resistencia mecánica de los compactos y de los soportes sinterizados se analizó mediante ensayos de flexión en 3 puntos en una máquina INSTRON modelo 4505, como se muestra en la Figura 3-40 (a). Se utilizó una celda de carga de 10 kN. La velocidad de desplazamiento de la cruceta fue de 0,5 mm/min y se utilizaron rodillos cilíndricos de acero.

La Figura 3-40 (b) corresponde a la disposición del ensayo para compactos, con los 3 bulones apoyados sobre 3 puntos de la muestra, 1 punto superior y 2 de apoyo. La Figura 3-40 (c) muestra el utillaje empleado para los soportes extruidos, con una composición igual al de los compactos, pero de mayor tamaño.

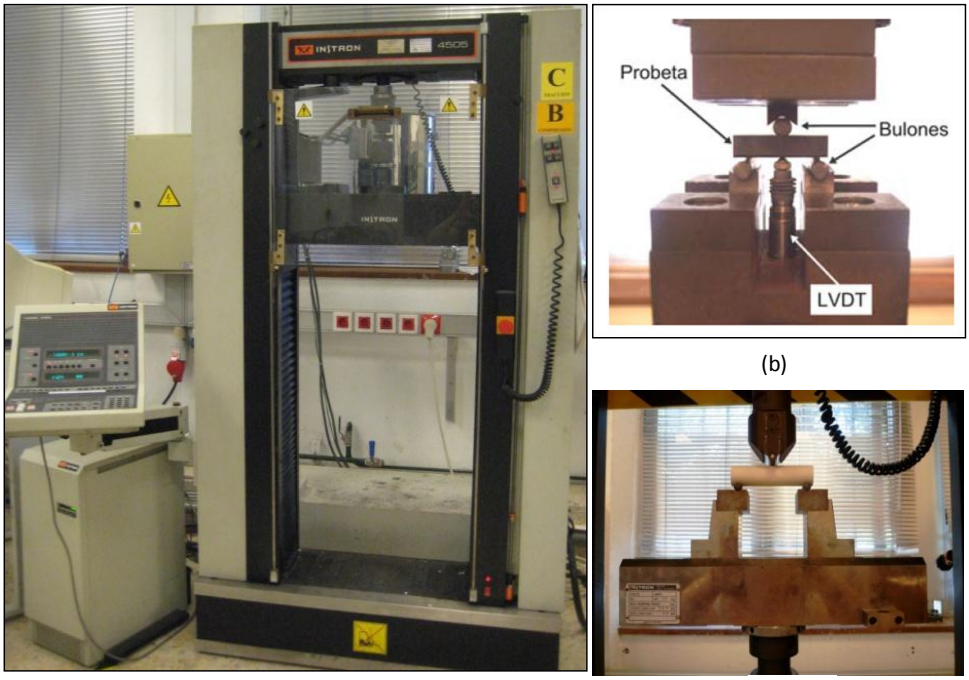


Figura 3-40. Ensayo de flexión en tres puntos INSTRON 4505.(a) vista general y zoom de la zona de ensayo de compactos (b) y soportes extruidos (c).

Una vez obtenida la carga necesaria para la fractura de la muestra, se calculó la tensión máxima o MOR (Módulo de Ruptura). Para ello se aplicó la Ec. 3-17, que relaciona la tensión máxima, el módulo de ruptura, el radio de la muestra y su momento de inercia:

$$\sigma \max = \frac{MR}{I} \qquad \textit{Ec. 3-17}$$

donde:

σ_{max}: Tensión máxima o MOR

M: Máximo momento de flexión

R: Radio de la muestra

I: Momento de inercia

El máximo momento de inercia podemos definirlo como:

$$M = \frac{PL}{4} \qquad \textit{Ec. 3-18}$$

donde:

P: la carga aplicada

L: La longitud de la muestra o distancia entre los bulones inferiores

Sustituyendo la Ec. 3-18 en la Ec. 3-17, obtenemos que:

$$\sigma \max = \frac{PLR}{4I} \qquad \textit{Ec. 3-19}$$

Por último, necesitamos conocer el momento de inercia, y éste dependerá de la geometría de nuestra muestra.

- Probetas rectangulares

El momento de inercia de la geometría rectangular, empleada en los compactos, viene definido en la siguiente ecuación:

$$I = \frac{dh^3}{12} \qquad \textit{Ec. 3-20}$$

donde:

d: ancho de la probeta

h: altura de la probeta

Si sustituimos la Ec. 3-20 en la Ec. 3-19, y teniendo en cuenta que el radio de la muestra (R) es la mitad de su altura, obtendremos la ecuación necesaria para calcular la tensión máxima o MOR.

$$\sigma \max = \frac{3PL}{2dh^2} \qquad \textit{Ec. 3-21}$$

- Probetas tubulares

En el caso de una probeta cilíndrica, el momento de inercia viene definido como:

$$I = \frac{\pi R^4}{4} \qquad \textit{Ec. 3-22}$$

En el caso de que la probeta sea tubular o multitubular, como es el caso de los soportes cerámicos:

$$I = \frac{\pi R^4}{4} - n\frac{\pi r^4}{4} - \pi r 2\sum_{i=1}^{n} y_i^2 \qquad \textit{Ec. 3-23}$$

donde:

r: radio interior de los canales

n: número de canales

y: disposición de los canales desde el eje del cilindro

En el caso de los soportes de 19 canales, los canales están distribuidos en cuatro posiciones diferentes desde el eje del cilindro, además de los tres canales que se encuentran en el propio eje. En la Figura 3-41 se muestra la disposición de estos canales en el soporte.

Por tanto, el momento de inercia se define mediante esta ecuación:

$$I = \frac{\pi R^4}{4} - 19\frac{\pi r^4}{4} - 4\pi r 2(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + y_4^2) \qquad \textit{Ec. 3-24}$$

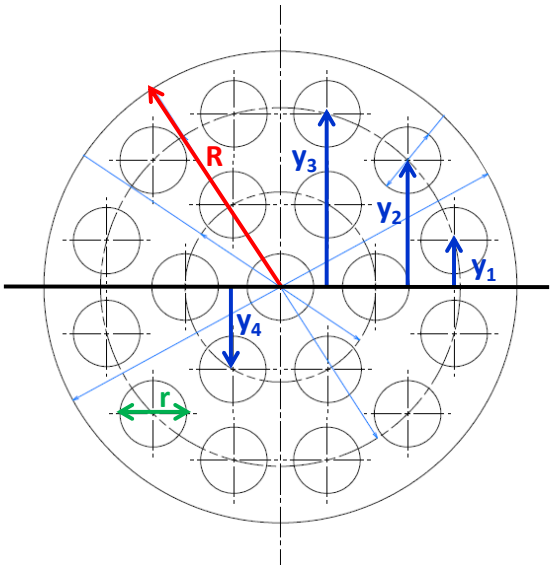


Figura 3-41. Geometría de soportes de 19 canales.

3.2.3.4 Pruebas de flujo

Para analizar las características de filtración de las diferentes membranas se han empleado dos bancos de pruebas que han permitido obtener la permeabilidad con agua limpia en distintas condiciones de velocidad de flujo cruzado, VFC, y presión transmembrana, PTM. El módulo de filtración empleado en cada banco de pruebas está diseñado para membranas multicanal con un diámetro externo de 25 mm aproximadamente, pero con diferente longitud. Uno de los módulos tiene una longitud máxima de 200 mm, y el segundo de ellos alcanza una longitud de 1200 mm, con capacidad para membranas de escala industrial. En la Figura 3-42 se muestra el banco de pruebas con el módulo de 200 mm.

El sistema consiste en un depósito en el que se almacena el agua a filtrar, una bomba centrífuga que impulsa el agua y genera la velocidad de flujo cruzado necesaria, una válvula de diafragma para ajustar la presión transmembrana y el módulo de filtración que contiene la membrana. La bomba centrífuga dispone de un variador de frecuencia, de forma que puedan ajustarse independientemente en cada ensayo la velocidad de flujo cruzado y la presión transmembrana. El material de construcción de la bomba es acero inoxidable AISI-316 para evitar la corrosión y el posible ensuciamiento de las membranas estudiadas. Además, el sistema consta de un rotámetro para medir el caudal de agua impulsado por la bomba y dos sensores de presión a la entrada y salida del módulo de filtración, que permiten conocer la PTM así como la pérdida de carga a través del módulo. Por otra parte, el banco de pruebas dispone de un segundo depósito de alimentación con una resistencia de calentamiento, para la realización de pruebas de ataque químico de las membranas.



Figura 3-42. Banco de pruebas de filtración para membranas de 200 mm.

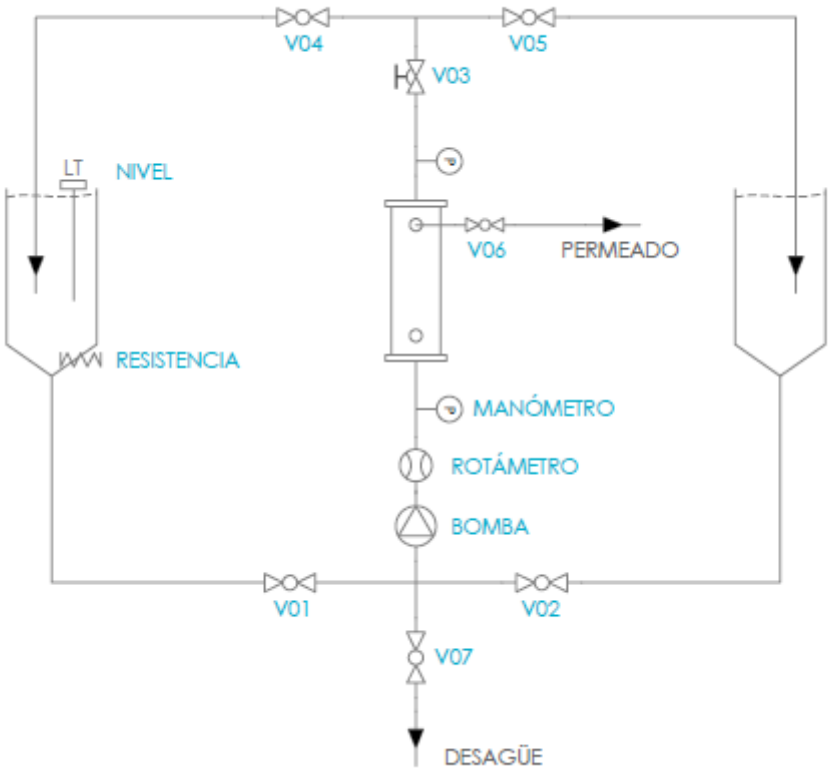


Figura 3-43. Diagrama de flujo del banco de pruebas.



Figura 3-44. Vista superior y lateral del módulo de filtración.

Para la medida de la permeabilidad con agua limpia se empleó agua desionizada para evitar el ensuciamiento de las membranas por impurezas presentes en el agua de red.

Los módulos de filtración, que reproducen a pequeña escala los módulos de filtración estándar, se fabricaron en acero inoxidable AISI 304. Consisten básicamente en un cilindro con una salida para la corriente de permeado en cuyo interior se instala la membrana a probar empleando para ello los elementos de estanqueidad necesarios (juntas tóricas en EPDM). El agua circula por el interior de los canales de la membrana con velocidad elevada y una parte (permeado) atraviesa la membrana debido a la diferencia de presión. De esta forma se generan dos corrientes: el retenido, que se retorna al depósito, y el permeado, cuyo caudal se mide para obtener la permeabilidad con agua limpia (PAL). Es necesario además conocer la temperatura del agua dado que el flujo depende de la viscosidad del líquido. De esta forma pueden normalizarse los valores de permeabilidad obtenidos, expresando los resultados como PAL a 20ºC.

Para cada membrana, conociendo la superficie filtrante y el caudal de permeado, puede calcularse el *flujo* de permeado, J (l/hm^2). Para normalizar el flujo con la temperatura, y considerando una temperatura de referencia de 20ºC, puede emplearse la siguiente expresión:

$$J(20ºC) = J(T)\mathrm{e}^{-0.0239(T-20)}\left(\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{hm}^2}\right) \qquad \textit{Ec. 3-25}$$

Además, dado que el flujo de permeado que se produce en una membrana es función de la presión transmembrana, el resultado del ensayo de filtración se da en términos de *permeabilidad*, P,

siendo éste el caudal de permeado obtenido por unidad de superficie filtrante y unidad de presión transmembrana aplicada (Permeabilidad normalizada con agua limpia):

$$P(20℃) = \left(\frac{J(20℃)}{PTM}\right)\left(\frac{l}{hm^2 bar}\right) \qquad \textit{Ec. 3-26}$$

Para realizar los ensayos de permeabilidad, en primer lugar se seleccionan unas condiciones estándar de operación (en nuestro caso, VFC = 3,5 m/s y PTM = 1 bar) y se estudia la evolución a lo largo del tiempo del flujo de permeado (corregido con la temperatura). En general, se observa una primera etapa en la que el flujo desciende progresivamente y una segunda etapa en la que el flujo se estabiliza.

Antes de realizar los ensayos los extremos de las membranas ensayadas fueron sellados con un esmalte para aislar la zona de soporte en contacto con el agua de alimentación. También se aplicó en la zona exterior de la membrana hasta una altura de 1 cm aproximadamente desde el extremo, cubriendo la zona hasta la posición de la junta del módulo de filtración.

El sellante empleado se trata de una pintura teflonada que cura a baja temperatura (230 ºC), pero debido a su fuerte olor y al difícil control de su viscosidad, se aplicó solamente sobre las membranas con una longitud inferior a los 200 mm. Para las membranas con longitud industrial se seleccionó un vitrificante, con el único inconveniente de que funde a una temperatura de 1000ºC, muy superior al de la pintura teflonada.

3.2.3.5 Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de las membranas se ha analizado mediante la recirculación de diferentes agentes químicos a través de las membranas. Para ello se ha empleado el mismo banco de pruebas empleado para los ensayos de permeabilidad, con capacidad para membranas de 200 mm de longitud (Figura 3-42).

Las disoluciones han sido recirculadas a una VFC de 3 m/s y una PTM de 1 bar, durante 8 horas y a una temperatura de 60ºC.

Para el estudio se han empleado 3 agentes químicos ácidos y uno alcalino. En la siguiente tabla se muestran cada uno de ellos y los pH a los que se ha realizado el estudio.

Tabla 3-7. Agentes químicos y pH-s empelados en los ensayos de corrosión.

AGENTE QUÍMICO	DIVOS 35	HNO_3	H_2SO_4	DIVOS 120
pH	2,02	1,58	1,30	11,65
	1,84	1,09	1,12	11,95
	1,78	-	-	12,06
	1,72	-	-	12,10
	1,59	-	-	12,15

Después de cada ensayo, se han caracterizado las membranas mediante ensayos de resistencia a la flexión en tres puntos, porosimetría de Hg y SEM, para conocer la influencia de estos agentes en las propiedades de las membranas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo principal de este estudio consiste en el desarrollo de membranas cerámicas para el tratamiento de aguas mediante procesos con bioreactores de membrana; concretamente, en el desarrollo de membranas cerámicas para microfiltración.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión, del estudio realizado en el desarrollo tanto de los soportes cerámicos como de las capas cerámicas que forman la membrana propiamente dicha.

4.1 SOPORTES CERÁMICOS

Se han desarrollado soportes cerámicos mediante extrusión de polvos de alúmina de diferente granulometría, tanto en forma de polvo suelto como atomizado. Para preparar pastas cerámicas con características adecuadas para su extrusión, se han empleado diferentes aditivos orgánicos junto con el polvo cerámico. Se han empleado también diferentes aditivos cerámicos con el objeto de aumentar la sinterabilidad de los soportes extruidos y de ese modo reducir la temperatura de sinterización, y por tanto, el coste de fabricación.

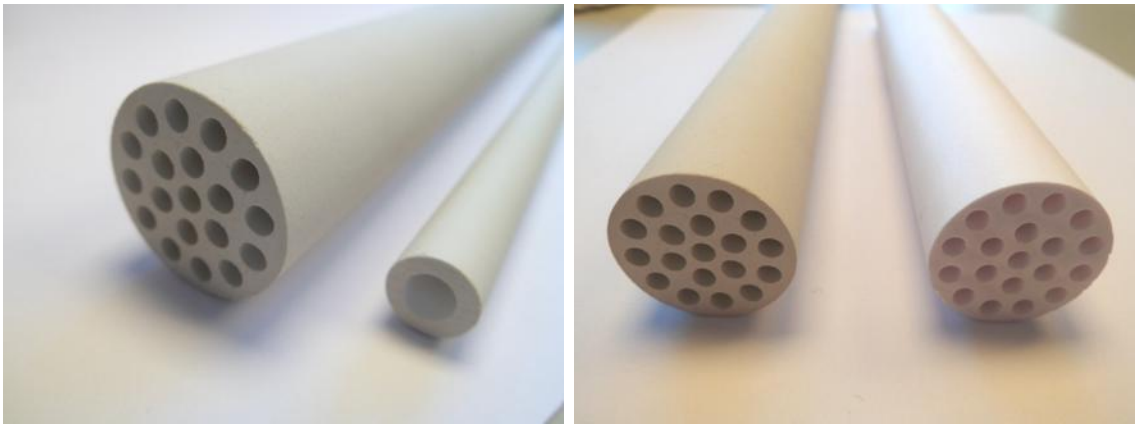
Con el objetivo de determinar las características finales que deben cumplir los soportes, se caracterizaron inicialmente cuatro soportes comerciales de dos fabricantes diferentes, y se definieron los objetivos en cuanto a porcentaje de porosidad, tamaño de poro, microestructura y resistencia mecánica.

4.1.1 SOPORTES CERÁMICOS COMERCIALES

Los soportes cerámicos comerciales se seleccionaron de dos fabricantes diferentes con dos geometrías diferentes: una monocanal, con un diámetro exterior de 10 mm y un grosor de pared de 2 mm, y un soporte multicanal, con un diámetro exterior de 25 mm aproximadamente y 19 canales en su interior con un diámetro de 3,3 mm cada uno.

La principal diferencia entre los soportes, además de su geometría, consiste en su diferente composición química en función del fabricante. Mientras uno de ellos fabrica los soportes con una composición íntegramente de Al_2O_3, el otro combina Al_2O_3 con TiO_2.

En la Figura 4-1 (a) se muestran las dos geometrías seleccionadas, la monocanal y la multicanal, concretamente de los soportes con composición cerámica mixta. Por otro lado, en la Figura 4-1 (b) se pueden ver los soportes multicanal de los dos fabricantes. El soporte de la izquierda corresponde a la geometría multicanal con Al_2O_3 y TiO_2 en su composición. Debido a la presencia de TiO_2 los soportes tienen un color marrón claro. A la derecha se muestra el soporte multicanal con Al_2O_3 únicamente en su composición, y es por ello que su color es totalmente blanco.



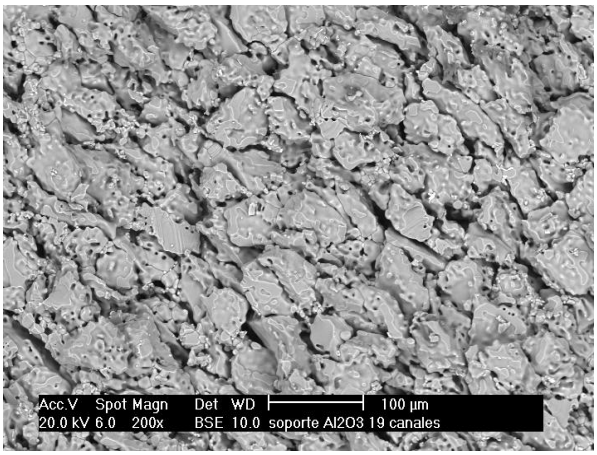
(a) (b)

Figura 4-1. Geometría y aspecto de los soportes comerciales. (a) Soporte Al_2O_3/TiO_2 de 19 canales y 1 canal;(b) comparación de los soportes Al_2O_3/TiO_2 (izq.) y Al_2O_3 (der.) de 19 canales.

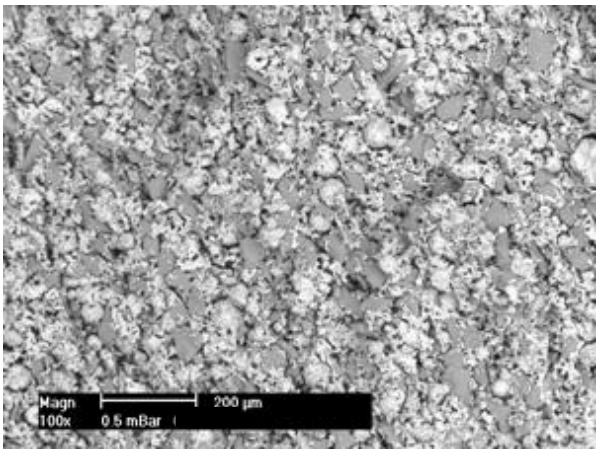
La Figura 4-2 muestra las micrografías realizadas mediante SEM de la superficie de fractura de los soportes comerciales. En las micrografías (a) y (b) se observa el aspecto general de los soportes de Al_2O_3 y mezcla Al_2O_3/TiO_2 de 19 canales, donde se muestra una microestructura homogénea sin presencia de defectos como grietas o agujeros. El detalle de los cuatro soportes estudiados se observa en el resto de las micrografías. Como se puede observar, los soportes de alúmina de 1 y 19 canales (c y d) están compuestos únicamente por alúmina, y las partículas, de entre 50 y 100 μm de tamaño y con aspecto de alúmina tabular, están orientadas en la dirección longitudinal del tubo debido

probablemente al proceso de extrusión. En el caso de los soportes con mezcla de Al_2O_3 y TiO_2, se calculó mediante EDS una relación aproximada de 25% Al_2O_3 y 75% TiO_2. Respecto a la morfología y granulometría de las partículas, se observan diferencias entre los soportes monocanal y multicanal:

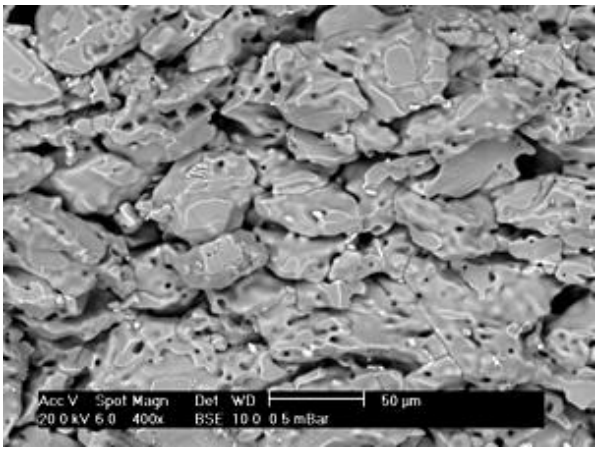
- Soportes monocanal (e): compuestos por partículas de alúmina con aspecto tabular con tamaños de entre 20 y 60 μm y partículas de TiO_2 con un tamaño de entre 5 y 20 μm.
- Soportes con 19 canales (f): El tamaño de partícula de la alúmina es mayor que la del soporte monocanal, de entre 40 y 80 μm. Por su parte el TiO_2 se encuentra en forma de gránulos de polvo atomizado y sinterizado con tamaños de alrededor de 40-70 micras, aunque también se distinguen zonas de polvo suelto, como el presente en los soportes monocanal.



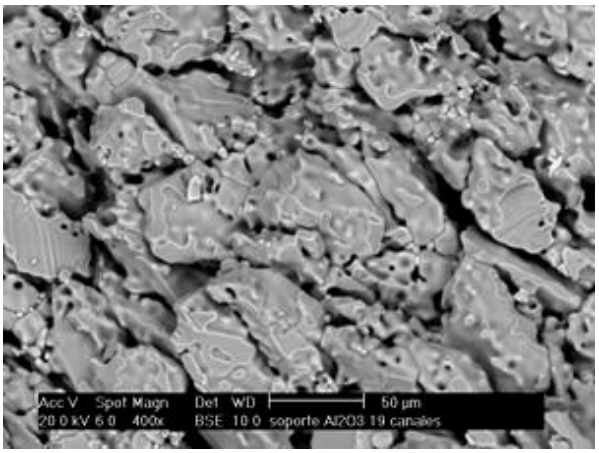
(a)



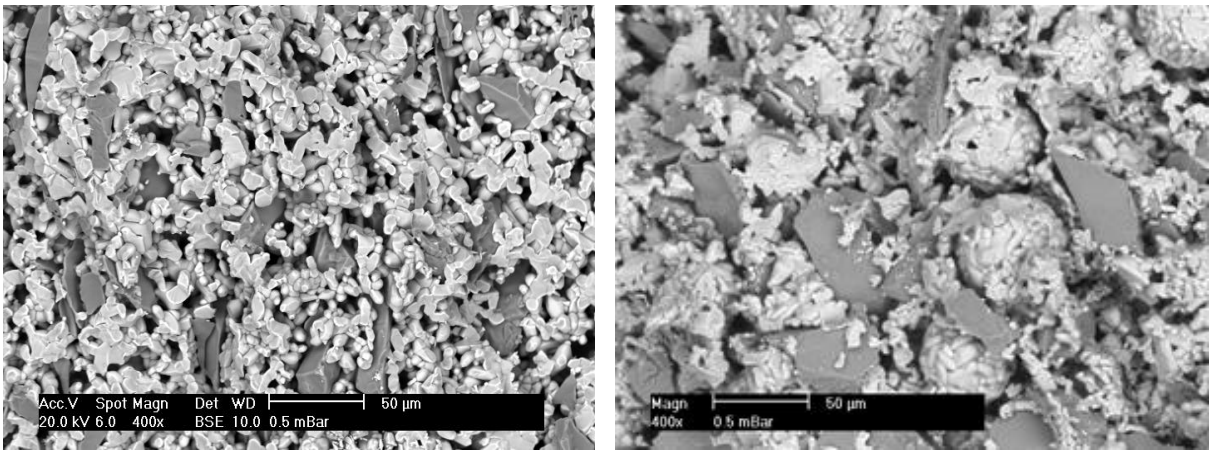
(b)



(c)



(d)



(e) (f)

Figura 4-2. Micrografías de SEM de los soportes comerciales: (a) Al_2O_3 19 canales; (b) Al_2O_3/TiO_2 19 canales; (c) Al_2O_3 monocanal; (d) Al_2O_3 19 canales; (e) Al_2O_3/TiO_2 monocanal; (f) Al_2O_3/TiO_2 19 canales.

El estudio de la porosidad de los soportes se llevó a cabo mediante medidas de porosimetría de Hg, y en la Figura 4-3 se muestran la incremental de instrusión y la intrusión acumulada de los cuatro soportes. Si en primer lugar nos fijamos en la incremental de intrusión, tanto en los soportes de Al_2O_3 como en los de Al_2O_3/TiO_2 se observa que la distribución del tamaño de poro es muy amplia en los cuatro soportes, con tamaños de poro que van desde 1 μm hasta 10 μm en general. En los soportes de Al_2O_3 (a) se observa que la distribución de los soportes monocanal tienen un mayor volumen de poros finos que los soportes de 19 canales, y que la distribución de la porosidad no alcanza tamaños de poro tan gruesos. Lo mismo ocurre en los soportes con mezcla Al_2O_3/TiO_2 (c). En las curvas de intrusión acumulada ((b) y (d)) se ve claramente este efecto. Las curvas están más desplazadas a valores de tamaño de poro fino, especialmente en el caso del soporte monocanal de mezcla Al_2O_3/TiO_2. Además del tamaño de poro, en las curvas de intrusión acumulada se puede analizar el porcentaje de porosidad de los soportes. La intrusión acumulada representa la cantidad de mercurio que ha penetrado en los poros de la muestra, y por tanto, la porosidad del soporte. En las curvas de los soportes de Al_2O_3 la cantidad de mercurio que ha penetrado en las muestras de los dos soportes ha sido muy similar, entorno a los 0,08 mg/l. En los soporte de Al_2O_3/TiO_2 en camio la diferencia entre la porosidad del soporte monocanal y el de 19 canales es clara. Mientras en el soporte de 19 canales penetran 0,15 ml/g de Hg aproximadamente, en el monocanal no alcanzan a entrar 0,11 mg/l de Hg. De todos modos, los dos soportes presentan una intrusión acumulada, y por tanto una porosidad mayor que los dos soportes de Al_2O_3.

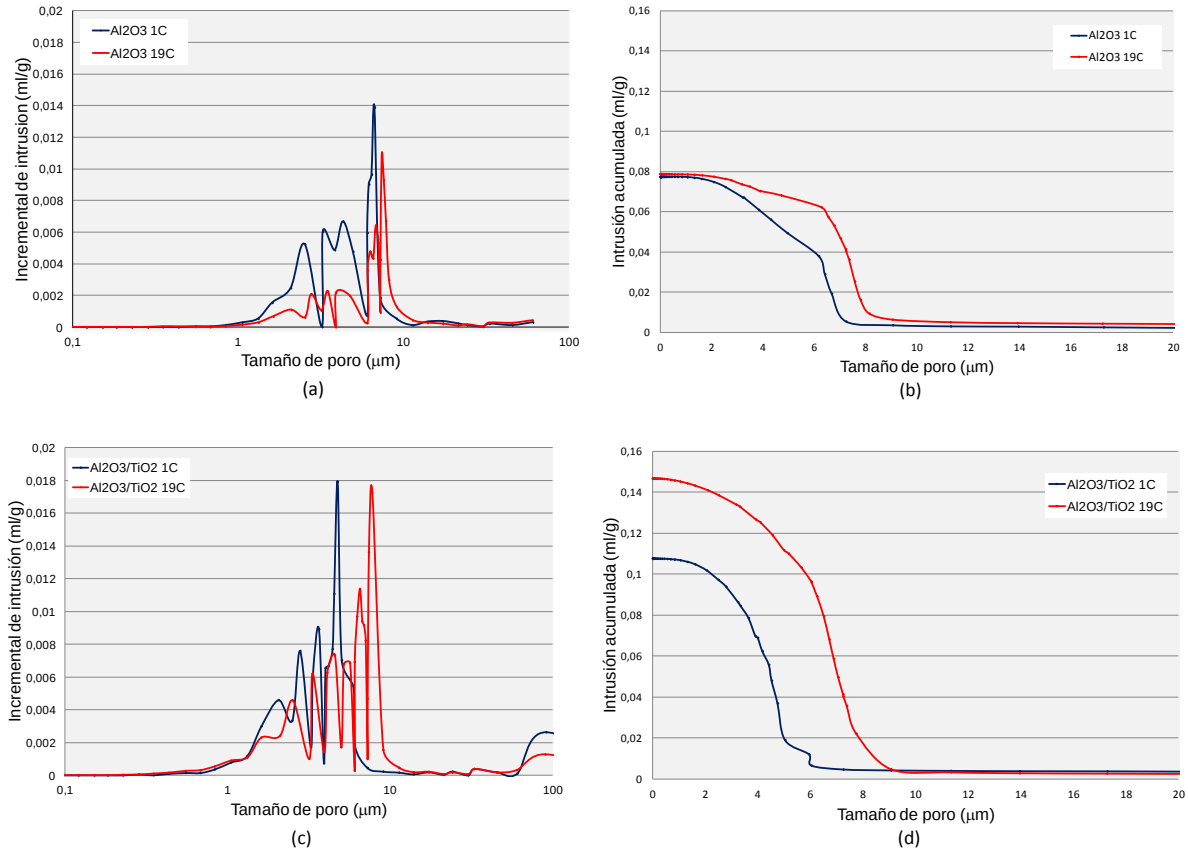


Figura 4-3.Incremental de intrusión e intrusión acumulada de los soportes comerciales de Al_2O_3((a) y (b)) y los soportes de mezcla Al_2O_3/TiO_2 ((c) y (d)).

Los valores de porcentaje de porosidad y tamaño de poro medio obtenidos de las curvas presentadas se encuentran recogidos en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Medidas de porosidad mediante porosimetría de Hg y resistencia a la flexión de los soportes comerciales.

Material	Nº canales	%Porosidad	Tamaño medio de poro (µm)	MOR
Al_2O_3	1	22,1	6,2	-
	19	22,5	7,3	113 ± 2
Al_2O_3/TiO_2	1	28,1	4,5	-
	19	37,0	6,7	33 ± 2

Los soportes de alúmina tienen un porcentaje de porosidad muy similar en las dos geometrías, alrededor del 22%, y un tamaño de poro muy similar, aunque algo inferior en el caso del soporte monocanal, que es de 6,2 µm frente a las 7 ,3 µm del soporte de 19 canales. Esta similitud en la

porosidad se debe al empleo de la misma materia prima para la fabricación de las dos geometrías, tal y como se observó en las micrografías obtenidas mediante SEM (Figura 4-2 (c) y (d)). Las pequeñas diferencias pueden deberse a las diferentes condiciones de extrusión derivadas de cada geometría.

Los soportes de Al_2O_3/TiO_2 muestran una diferente porosidad tanto en porcentaje como en tamaño, en función de la geometría. Los soportes monocanal tienen un porcentaje de porosidad (28,1%) y un tamaño de partícula (4,5 μm) inferiores a los soportes de 19 canales (37,0% y 6,7 μm). Al contrario que en los soportes de Al_2O_3, en estos la materia prima empleada es diferente en función de la geometría (Figura 4-2 (e) y (f)). La TiO_2 de los soportes de 19 canales se encuentra en forma de grandes aglomerados, y debido a esta geometría su empaquetamiento junto con las partículas de alúmina es peor que el de la titania de los soportes monocanal. Es por ello, que el valor de porosidad y el tamaño de poro de los soportes de 19 canales es mayor.

El valor de resistencia a la flexión (MOR) de los soportes de 19 canales, se encuentran también en la Tabla 4-1. Los soportes de alúmina tienen una resistencia a la flexión superior a los 100 MPa. Este valor tan elevado sugiere que los soportes se han sinterizado a una temperatura muy alta (>1600ºC), y ese sería también el motivo por el cual el porcentaje de porosidad es tan bajo. En el caso de los soportes con mezcla de alúmina y titania, la heterogeneidad morfológica, la composición química de la estructura de estos soportes y su elevada porosidad (además de las condiciones de sinterización), también se encuentran reflejadas en su resistencia mecánica, y el valor es mucho menor que el del soporte de Al_2O_3 con la misma geometría, siendo de 33 MPa.

Estos soportes serán los que se emplearán para el estudio de la deposición de las capas de microfiltración, y también se tomarán como referencia sus características para el desarrollo de los nuevos soportes mediante extrusión.

En la Tabla 4-2 se muestran los objetivos que deben cumplir los soportes desarrollados.

Tabla 4-2. Objetivo de las características de los nuevos soportes cerámicos desarrollados.

OBJETIVO	
Tamaño de poro (μm)	6-8
% Porosidad	>25
MOR (MPa)	>30
Microestructura	Homogénea, sin grietas ni agujeros

En lo referente al tamaño de poro, éste se estableció entre las 6 y 8 micras, debido a que es un tamaño adecuado para la deposición de las capas de microfiltración. Con este objetivo, se ha tratado de

desarrollar un soporte con un elevado tamaño de poro que proporcione mayor permeabilidad al soporte, pero que a su vez no sea demasiado elevado y no dificulte la deposición de las capas de microfiltración, que están compuestas por polvo de alúmina y titania con un tamaño de partícula inferior a 2,5 μm.

En cuanto al porcentaje de porosidad y la resistencia a la flexión, se debe de encontrar un equilibrio, siendo ambos lo más elevados posibles. Para mantener una buena permeabilidad, el porcentaje de porosidad se decidió que debería ser mayor al 25%, y la resistencia superior a 30 MPa, para proporcionar una elevada robustez a la membrana y le permita trabajar a elevadas presiones.

Por último, el soporte no debe presentar defectos en forma de grietas o agujeros, y tampoco heterogeneidades, ya que éstas actuaran como puntos débiles que pueden favorecen la rotura de las membranas durante su operación. Los defectos en la superficie de los canales dificultarán también la deposición de las capas de microfiltración.

4.1.2 SOPORTES CERÁMICOS PROPIOS: EXTRUSIÓN

Para el desarrollo de los soportes se realizó una búsqueda entre diferentes proveedores y se seleccionaron polvos de alúmina de tamaño de partícula adecuado para alcanzar los objetivos planteados. Con estos polvos se realizaron los primeros ensayos para el estudio de la influencia de los diferentes aditivos orgánicos e inorgánicos en las propiedades de las pastas y soportes cerámicos, las condiciones de amasado y extrusión óptimas, la temperatura de sinterización adecuada y las propiedades finales de los soportes.

Tras este estudio inicial, con objeto de disponer de mezclas de polvo homogéneas y una fluidez adecuada, se encargaron diferentes polvos atomizados mediante spray-drying a una empresa alemana, compuestos por la mezcla seleccionada en los ensayos iniciales. Se compararon las masas y los soportes extruidos con los desarrollados con polvo no atomizado y se optimizaron las formulaciones y las condiciones de amasado, extrusión y sinterización para conseguir soportes con las características requeridas.

4.1.2.1 Extrusión de polvo de alúmina no atomizado

La fabricación de los soportes de alúmina se realizó mediante la preparación de pastas cerámicas que contienen además del polvo de alúmina tabular, diferentes aditivos orgánicos e inorgánicos.

Se prepararon pastas con diferentes polvos de alúmina con granulometrías diferentes, para de ese modo alcanzar la formulación óptima que proporcione el tamaño de poro deseado, de entre 6 y 8 μm. Se añadieron también diferentes aditivos orgánicos, como plastificantes y lubricantes, y por último, se estudió también la adición de diferentes aditivos inorgánicos (Al_2O_3 fina, TiO_2, AlOOH ó SiO_2) para tratar de reducir la temperatura de sinterización de los soportes.

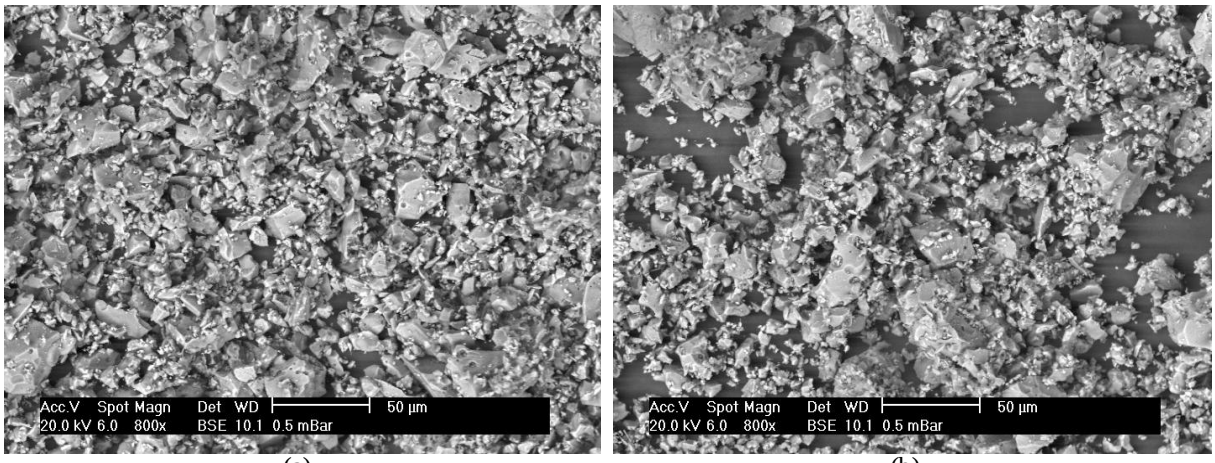
4.1.2.1.1 Caracterización de la materia prima

Para los ensayos con polvo no atomizado se seleccionaron tres polvos de alúmina tabular de dos fabricantes diferentes y dos granulometrías diferentes. Del primer fabricante, al que denominaremos con la sigla "A", se empleó un polvo con un tamaño de partícula de entre 45 y 60 micras y otro polvo más grueso con un tamaño de hasta 200 micras. Del segundo fabricante, "B", también se adquirió polvo con un tamaño de partícula de hasta 200 micras.

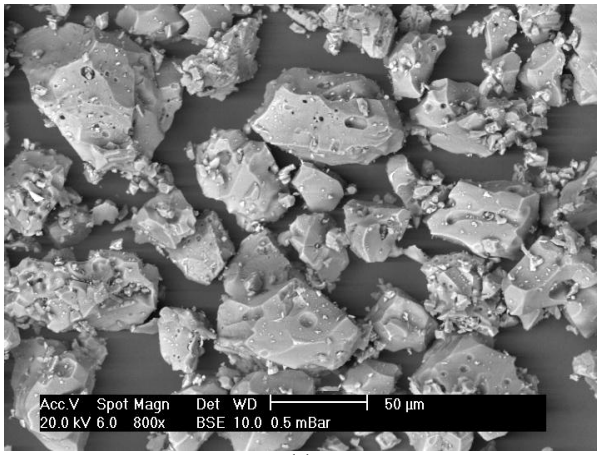
Tabla 4-3. Tamaño de partícula de los polvos no atomizados.

Polvo	Tamaño de partícula (μm)
Al_2O_3 A.E1	45-60
Al_2O_3 A.E2	< 200
Al_2O_3 B.E2	< 200

En la Figura 4-4 se muestran las micrografías de los 3 polvos, en las que se observa que los polvos del fabricante "A" tienen una distribución de tamaño de partícula más ancha, con un gran porcentaje de partículas finas, por debajo de las 10 micras, y sin observar apenas diferencias entre los dos polvos. El polvo B.E2 en cambio presenta un tamaño de partícula más grueso y no se observan partículas de polvo de tamaño fino.



(a) (b)



(c)

Figura 4-4. Micrografías de los polvos (a) A.E1, (b) A.E2 y (c) B.E2.

4.1.2.1.2 Influencia de la composición y procesos de mezclado y amasado en la extrusión

Para preparar las primeras pastas cerámicas se empleó el polvo más fino del fabricante "A" (A.E1), al que se le añadió H_2O y plastificante en diferentes concentraciones. Como plastificante se utilizó un derivado de celulosa, que se identifica como PE1. Estas pastas se prepararon mezclando los tres componentes a la vez en una amasadora durante 60 minutos. A continuación, se extruyeron empleando una boquilla con geometría monocanal, con un diámetro exterior de 10 mm y un grosor de pared de 2 mm, y se analizó la influencia del porcentaje de plastificante y el porcentaje de agua en la presión de extrusión. Se empleó la boquilla monocanal en estos primeros ensayos debido a su menor complejidad geométrica, y por tanto, menor dificultad de fabricación y también de extrusión. La velocidad de extrusión empleada fue de 20 rpm.

En la siguiente tabla se muestra la composición de las 4 masas extruidas y la presión de extrusión que se alcanzó en el proceso.

Tabla 4-4. Composición y presión de extrusión de las pastas cerámicas preparadas con el polvo Al_2O_3 A.E1.

	M1	M2	M3	M4
% H_2O	17.0	18.5	18.5	20.0
% PE1	3.0	2.6	3.0	3.0
Presión de extrusión (bar)	60	68	40	28

Por un lado se observa que al aumentar el porcentaje de H_2O manteniendo el mismo contenido de plastificante (masas M1, M3 y M4) la presión de extrusión disminuye considerablemente. Por otro lado, también el aumento del porcentaje de plastificante (M2 y M3) proporciona mayor plasticidad a la pasta cerámica y ayuda a disminuir la presión de extrusión del soporte. A pesar de obtener mejores presiones de extrusión con un mayor contenido en agua, las masas M3 y M4 fueron demasiado blandas y mostraron una menor consistencia en verde tras la extrusión y se deformaron ligeramente.

Tras el secado durante 24 horas, los soportes se sinterizaron en un horno de aire a 1600ºC durante 1 hora siguiendo el ciclo de calentamiento y enfriamiento descrito en el apartado de material y técnicas experimentales (apartado 3.1.1.6). La temperatura de 1600ºC se estableció teniendo en cuenta diferentes estudios realizados anteriormente con un material de partida con características similares [157, 158].

Los soportes sinterizados de las 4 masas se analizaron mediante SEM y en todos los casos se observaron agujeros en su interior (Figura 4-5). La formación de estos agujeros parece tener su origen en aglomerados asociados a una mezcla heterogénea de la pasta, que dan lugar a esos agujeros durante la eliminación del plastificante.

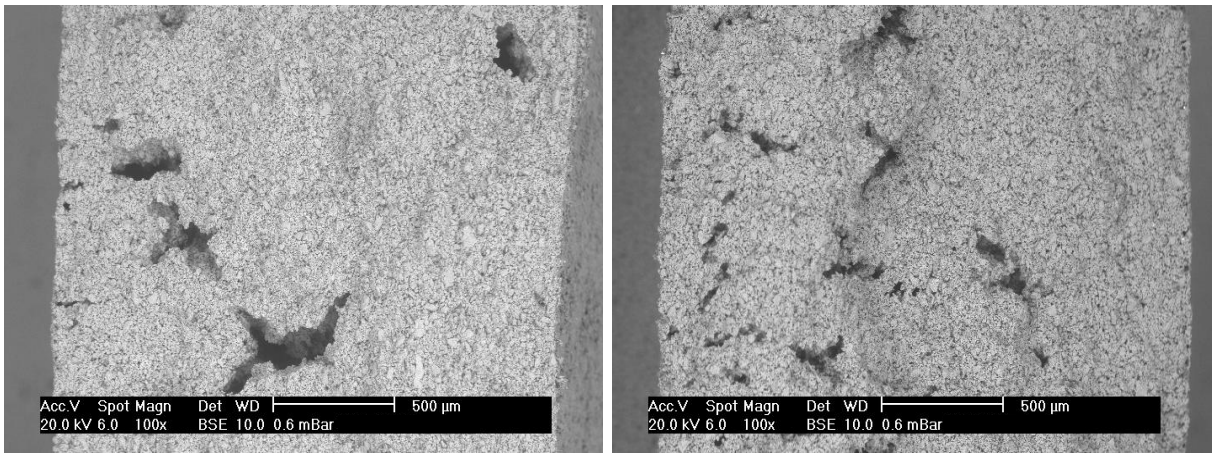


Figura 4-5. Micrografías de los soportes extruidos con las pastas M1 y M3.

Con objeto de comprobar si la formación de estos agujeros se debía a la mala homogeneización de la mezcla entre el plastificante, el agua y el polvo cerámico, y no al proceso de extrusión, se prepararon compactos con las distintas masas tras su secado y se sinterizaron empleando el mismo ciclo térmico. Como se puede observar en la Figura 4-6, los agujeros siguen estando presentes, por lo que se concluyó que la aparición de estos agujeros se produce por un mal mezclado durante el proceso de amasado.

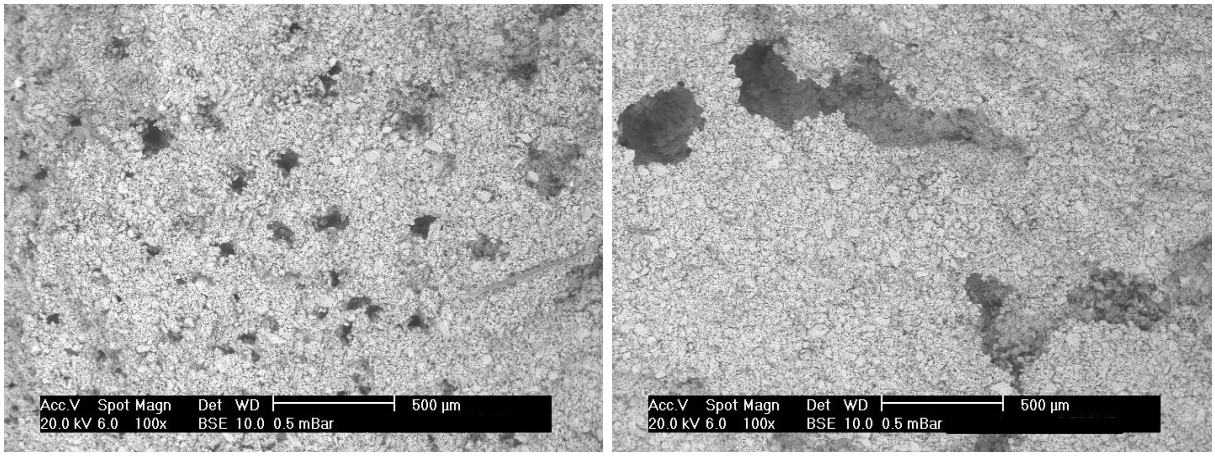


Figura 4-6. Micrografías de los compactos sinterizados preparados con las pastas M1 y M3.

Por tanto, se varió el procedimiento del amasado. En primer lugar se trató de preparar la pasta mezclando previamente el plastificante con el H_2O, pero esta mezcla produce una emulsión muy viscosa y de difícil manejo que vuelve a dificultar su homogeneización con el polvo. Debido a esto se volvió a variar el procedimiento y la mezcla previa se realizó entre el plastificante y el polvo en una túrbula a una velocidad de 100 rpm durante 60 minutos más. A continuación esta mezcla se introdujo en la amasadora y tras la adición del H_2O se amasó durante 90 minutos. Tras la extrusión de la pasta obtenida y su sinterización a 1600ºC, se volvieron a analizar las muestras en fractura y se observó que no había presencia de agujeros (Figura 4-7). Por tanto, todas las pastas cerámicas preparadas en adelante se hicieron mezclando previamente el plastificante y el polvo cerámico.

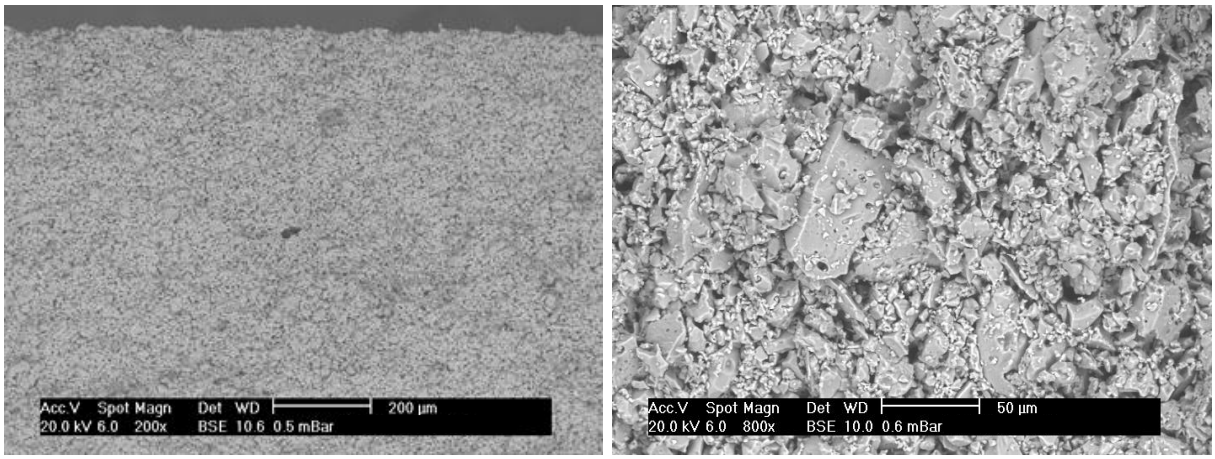


Figura 4-7. Micrografías de la superficie de fractura del soporte extruido con la pasta M3, preparada mezclando previamente el plastificante y el polvo de alúmina.

4.1.2.1.3 Influencia de la granulometría del polvo de Al_2O_3 en la porosidad de los soportes extruidos.

Unos de los objetivos planteados en el desarrollo de los soportes cerámicos es el de obtener tamaños de poro de entre 6 y 8 micras, que aseguren una buena deposición de las capas intermedias y activas, pero que a su vez presenten un tamaño de poro y porcentaje de porosidad elevados que nos proporcionen una alta permeabilidad.

Se estudió la influencia de la granulometría de los polvos de Al_2O_3 ensayados, así como la influencia de la composición de las pastas para el polvo A.E1 (% de H_2O y % de plastificante). En primer lugar, en la Figura 4-8 podemos ver la distribución del tamaño de poro para las mezclas M1, M3 y M4 empleando el polvo A.E1. Como se puede observar en la Tabla 4-5 no hay variación en el porcentaje de porosidad (36-38%) ni en la distribución del tamaño de poro, que se mantiene entre 3,2 y 3,5 μm. Por tanto, las pequeñas variaciones en el porcentaje de plastificante y agua no afectan de manera notable al tamaño medio de poro.

Debido a que el tamaño de poro obtenido se encuentra por debajo del objetivo planteado (6-8 μm), también se sinterizaron soportes a 1700ºC para analizar el efecto de la temperatura y tratar de aumentar el tamaño de poro. En la Figura 4-9 se muestran las curvas de porosimetría de la pasta M3 a las dos temperaturas de sinterización y no se aprecian tampoco grandes variaciones, solo un ligero crecimiento del tamaño de poro desde 3,2 μm a 3,5 μm.

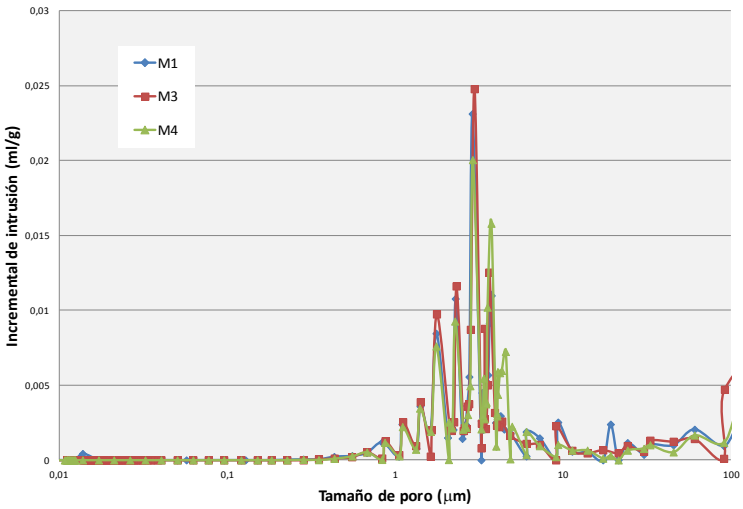


Figura 4-8. Distribución del tamaño de poro de las pastas M1, M3 y M4 sinterizadas a 1600ºC.

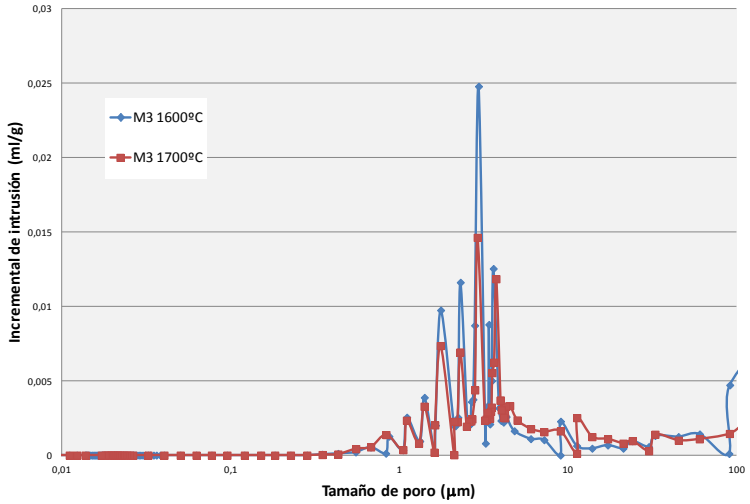


Figura 4-9. Distribución del tamaño de poro de la pasta M3 sinterizada a 1600ºC y 1700ºC.

Tabla 4-5. Tamaño medio de poro y % de porosidad de los soportes extruidos a 1600ºC y 1700ºC.

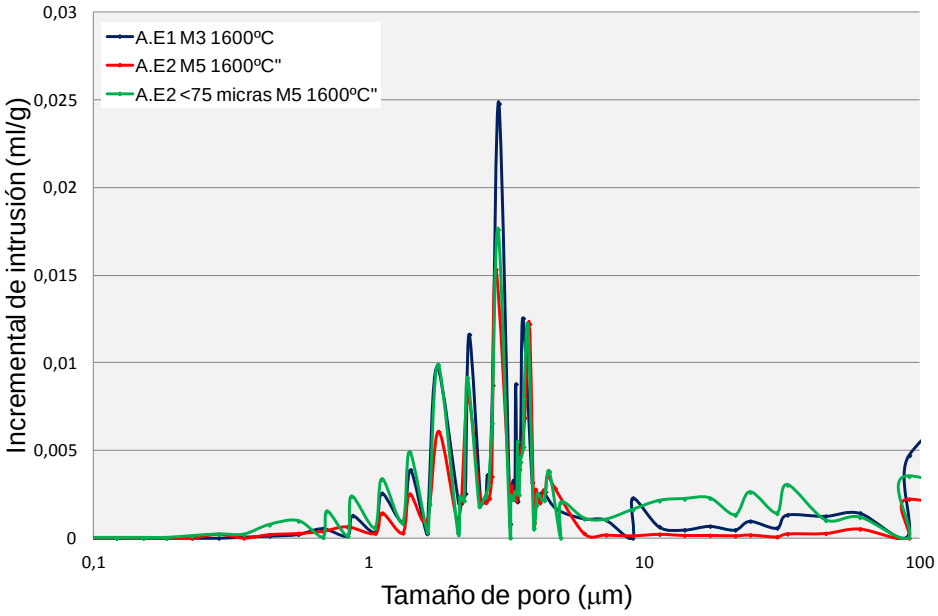
Soporte	T (°C)	Tamaño de poro medio (µm)	% Porosidad
M1	1600	3,3	37
M3	1600	3,2	38
M3	1700	3,5	37
M4	1600	3,5	36

A la vista de la imposibilidad de obtener los tamaños de poro deseados con el polvo A.E1, debido a que tiene un tamaño de partícula muy pequeño, se continuó el estudio con los polvos A.E2 y B.E2. Estos polvos tienen un tamaño de partícula de hasta 200 µm según su ficha técnica, aunque el polvo A.E2 parecía tener una granulometría inferior y muy similar al polvo A.E1 por lo que se pudo observar mediante SEM (Figura 4-4 (b)). Debido a que 200 micras es un tamaño de partícula muy grande, se prepararon también pastas con polvo tamizado por debajo de 75 y 90 micras.

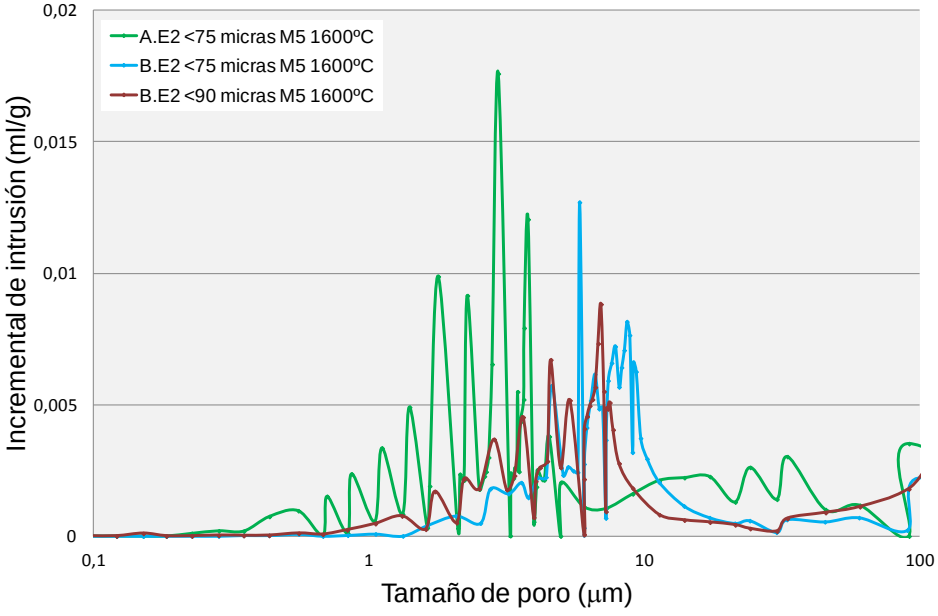
Para preparar estas pastas se empleó la formulación con la que mejores condiciones de extrusión se habían conseguido con el polvo A.E1: 17 % de H_2O y un 3% de plastificante PE1 (M1). Sin embargo, al llevar a cabo las primeras extrusiones con los nuevos polvos se observó que las pastas eran demasiado blandas y los soportes en verde perdían su forma según salían por la boquilla. Se realizó un estudio de la variación del porcentaje de H_2O y plastificante hasta obtener soportes con una consistencia geométrica adecuada, con un 17% de H_2O y un 2,5% de plastificante PE1 (M5).

Estos soportes se sinterizaron a 1600 y 1700ºC, y tras comprobar mediante microscopía electrónica de barrido que no había defectos en la superficie ni en el interior de los soportes, se

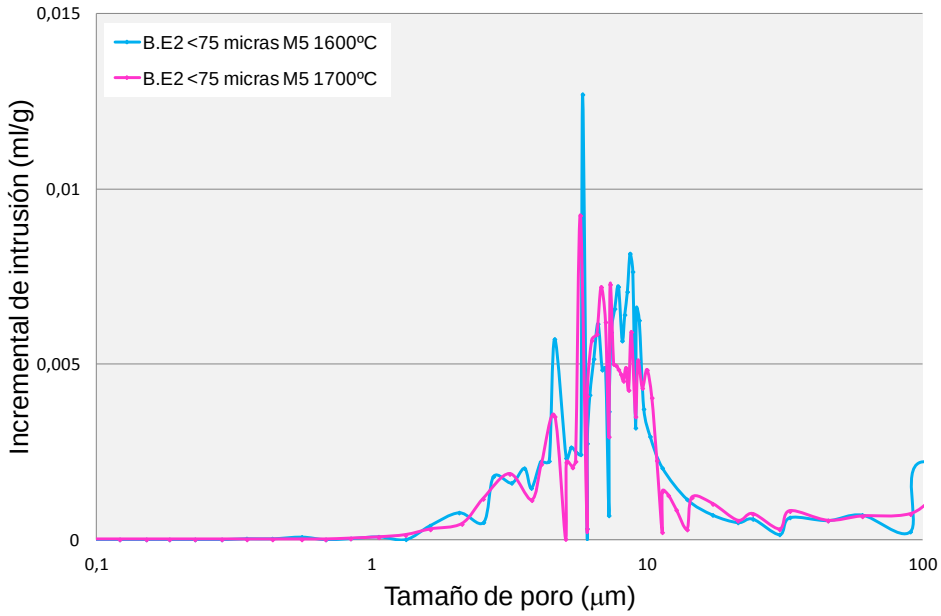
llevaron a cabo las medidas de tamaño de poro mediante porosimetría de Hg. En la Figura 4-10 se muestran las curvas obtenidas y en la Tabla 4-6 los valores de porcentaje de porosidad y el tamaño medio de poro.



(a)



(b)



(c)

Figura 4-10. Comparación de la distribución de tamaño de poro de: (a) soportes A.E1 M3 y A.E2 M5 tamizado <75 µm y sin tamizar 1600ºC; (b) soportes A.E2< 75 µm M5 y B.E2<75 y 90 µm M5 1600ºC; (c) soportes B.E2<75 µm M5 1600 y 1700ºC.

Tabla 4-6. Comparación del tamaño de poro y porcentaje de porosidad de los soportes extruidos con los polvos A.E1, A.E2 y B.E2

Polvo	Tamizado	T (°C)	Tamaño de poro medio (µm)	% Porosidad
A.E1 M3	NO	1600	3,2	38
A.E2 M5	NO	1600	3,4	29
	< 75 mm	1600	3,4	38
B.E2 M5	< 75 mm	1600	7,6	39
	< 90 mm	1600	6,6	26
	< 75 mm	1700	7,8	36
	< 90 mm	1700	8,2	34

En primer lugar, en la Figura 4-10 (a) se muestra la distribución del tamaño de poro de los soportes preparados con polvo A.E2 sin tamizar y tamizado por debajo de 75 µm, y sinterizados a 1600ºC, y se comparan con la distribución del tamaño de poro del polvo A.E1 preparado con la formulación de la pasta M3. Como se puede observar en la figura y en la Tabla 4-6, el tamaño de poro medio conseguido es igual que el obtenido con el polvo A.E1, siendo de 3,4 µm, tanto con el polvo tamizado por debajo de 75 µm como con el polvo sin tamizar. Si realmente el polvo A.E2 fuera más grueso que el polvo A.E1, esto debería haberse visto reflejado en un aumento del tamaño de poro. Sin

embargo, esto se puede deber a la gran cantidad de partículas pequeñas que contiene el polvo A.E2, tal y como se puede observar en la Figura 4-4. A pesar de que el polvo A.E2 contiene algunas partículas de de hasta 200 micras, su granulometría es muy similar a la del polvo A.E1, y por eso el tamaño de poro es muy similar. En cuanto al porcentaje de porosidad, el valor del soporte A.E2 tamizado por debajo de 75 μm ha sido igual que el del soporte con polvo A.E1, 38%, mostrando de nuevo la similitud entre los dos polvos. La porosidad del polvo sin tamizar medido ha sido del 29%, pero este valor no concuerda con la porosidad esperada, ya que en todo caso debería de haber sido superior al obtenido con el polvo tamizado, ya que la presencia de tamaños de partícula mas gruesas podría haber sido mayor.

En la Figura 4-10 (b) se comparan las distribuciones de tamaño de poro de los soportes con polvo A.E2 y B.E2 tamizados por debajo de 75 y 90 μm, sinterizados a 1600ºC. En este caso se observa claramente que aunque el polvo B.E2 se encuentre tamizado, está constituido por partículas de mayor tamaño, sin fracciones tan finas como el polvo A.E2, y es por ello que las curvas de distribución de tamaño de poro se encuentran desplazados hacia la derecha, a valores de tamaño de poro más gruesos. En la tabla se recogen los valores de tamaño de poro, donde se puede observar que para el soporte con polvo B.E2 tamizado por debajo de 75 μm el tamaño de poro ha aumentado casi en 4 μm respecto al soporte con polvo A.E1, alcanzando las 7,6 μm, y ha mantenido un mismo porcentaje de porosidad. En el polvo tamizado por debajo de 90 μm, los valores tanto de tamaño de poro como porcentaje de porosidad no concuerdan con lo esperado en relación con los soportes con polvo tamizado por debajo de 75 μm, siendo ambos notablemente inferiores a los de este último.

Por último, se ha analizado también la influencia del aumento de temperatura en la porosidad de los soportes. No se ha observado una diferencia notable en el tamaño de poro en los soportes con polvo B.E2 tamizado por debajo de 75 μm, tal y como se puede observar en la Figura 4-10 (c). En cuanto al porcentaje de porosidad, este ha sido muy similar a 1700ºC, disminuyendo ligeramente hasta el 36%, debido a una mayor densificación. También se ha realizado este estudio con el polvo tamizado por debajo de 90 μm, y los valores obtenidos a 1700ºC han sido más concordantes en relación a los soportes con polvo tamizado por debajo de 75 μm. El tamaño de poro medido ha sido de 8,2 μm, ligeramente superior debido a un tamizado menos fino, y el porcentaje de porosidad ha sido muy similar, del 34%.

Finalizada la caracterización de la porosidad de los soportes con polvo A.E2 y B.E2, se optó por continuar el estudio con el segundo de ellos, y con la fracción tamizada por debajo de 75 micras, ya que su tamaño de poro y el porcentaje de porosidad se encuentran dentro del objetivo planteado, tanto a 1600ºC como a 1700ºC.

4.1.2.1.4 Factores que afectan a la presión de extrusión

La presión a la que se extruyen los soportes es crítica debido a que una alta presión puede generar grietas en los soportes, pero también acortan la vida útil de las boquillas y diferentes piezas de la extrusora por la alta fricción generada. Por tanto, se ha realizado un estudio de diferentes factores que pueden influir en la presión de extrusión con el fin de obtener soportes con buena consistencia geométrica empleando la menor presión de extrusión posible.

Por un lado se estudio la influencia del **tiempo de maduración**. Definimos tiempo de maduración como el tiempo que transcurre entre la preparación de la pasta cerámica y el proceso de extrusión. Para llevar a cabo el estudio se preparó una masa con el polvo B.E2 tamizado por debajo de 75 µm, al que se le añadió un 2,4% del plastificante PE1 y un 16% de H2O (pasta M21), ligeramente diferente a la formulación de la pasta M5, pero que también proporcionó buenos resultados. Esta pasta se extruyó en 4 momentos diferentes: nada más elaborar la pasta, 1 día después, 2 días después y 5 días después. En la Figura 4-11 se muestra la presión de extrusión necesaria en cada caso. Como se puede observar, al aumentar el tiempo de maduración la presión de extrusión aumenta también, debido a que las pastas se secan y se vuelven más duras. La presión de extrusión muestra su valor más bajo (33 bar) cuando no se deja ningún tiempo de maduración, extruyendo las pastas tras su amasado. Cuando el tiempo de maduración es de 1 día, esta presión se eleva hasta los 68 bar, el doble que a tiempo de maduración 0. A tiempos de maduración mayores la presión sigue aumentando pero en menor medida, llegando a los 80 bar tras 5 días desde la preparación de la pasta. Por tanto, es aconsejable extruir las pastas inmediatamente después de su preparación, y es así como se hará a partir de este momento.

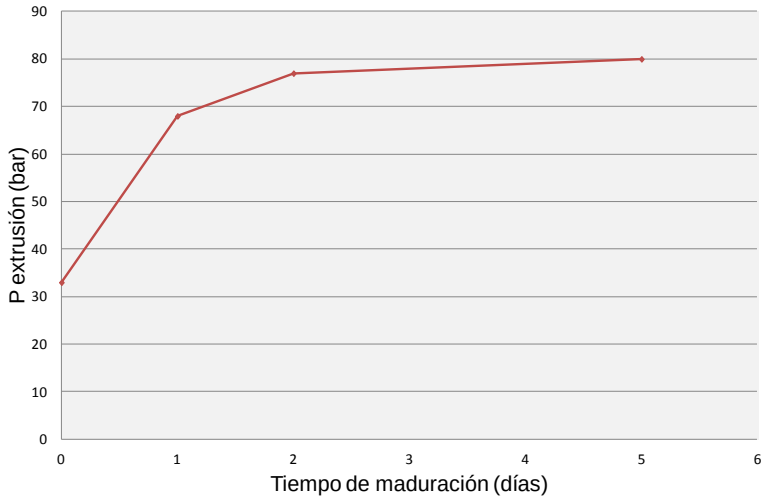


Figura 4-11. Evolución de la presión de extrusión en función del tiempo de maduración de la pasta M21.

También se ha querido estudiar la influencia de la **adición de lubricante** con objeto de reducir la abrasión que se produce durante el amasado y durante la extrusión, y por tanto, también reducir la presión de extrusión. Para ello se ha empleado el lubricante LUE1, que se trata de un hidrocarburo de baja toxicidad.

Para realizar el estudio se peparó la pasta M21 (la pasta empleada en el estudio del tiempo de maduración), a la cual se le añadió el lubricante LUE1 en 2 concentraciones diferentes: 0,25 y 0,5%. En este caso el tiempo de maduración de la pasta ha sido de 1 día, debido a que hubo problemas para extruir la pasta inmediatamente después de su preparación.

Tabla 4-7. Presión de extrusión de la pasta M21 tras la adición del lubricante LUE1 en diferentes concentraciones.

Pasta	Lubricante LUE1	Tiempo de maduración (días)	Presión de extrusión (bar)
M21	-	1	68
M21	+ 0,25%	1	41
M21	+ 0,5%	1	41

En la Tabla 4-7 se puede observar que la adición de lubricante resulta en una reducción de la presión de extrusión, y por tanto, facilita la extrusión. No obstante, no se ha observado diferencia entre la pasta que tiene un 0,25% de LUE1 y un 0,5%, por lo que se optó por añadir un máximo de un 0,25% de lubricante en las próximas pastas a preparar y que requieran de la adición de lubricante.

4.1.2.1.5 Reducción de la temperatura de sinterización mediante el empleo de aditivos cerámicos

Uno de los principales objetivos que se plantearon en el desarrollo de los soportes cerámicos de Al_2O_3 fue el de fabricarlos a temperaturas de sinterización menores a las convencionales (1600-1700ºC), manteniendo una buenas características mecánicas y microestructurales (tamaño de poro, porcentaje de porosidad, homogeneidad,…).

Para ello se optó por la adición de polvos cerámicos de menor tamaño de partícula, que actúan como puntos de unión entre las partículas gruesas y permiten llevar a cabo la densificación necesaria a una menor temperatura de sinterización. Los polvos que se adicionaron fueron:

- un polvo de Al_2O_3 del fabricante "B" con un tamaño de partícula de 0,4 μm (B.E3)
- dos polvos de boehmita con tamaños de partícula nanométricos y aglomerados, que se diferencian entre ellos por el tamaño de los aglomerados: 40 μm (AlOOH E1) y 50 μm (AlOOH E2).
- un polvo de TiO_2 con un tamaño de partícula entre 1 y 3 μm (TiO_2)
- sílice coloidal con un tamaño de partícula entre 6 y 75 nm (SiO_2).

Para un primer estudio se prepararon compactos (200MPa) en forma de barras para flexión (25x7 mm) con diferentes mezclas en seco del polvo B.E2 y los aditivos cerámicos, y se sinterizaron a temperaturas entre 1450 y 1550ºC con objeto de determinar la resistencia a la flexión y su porosidad tras el tratamiento térmico. En el caso de las mezclas con polvo de TiO_2, éstas se sinterizaron a menor temperatura, entre 1350 y 1400ºC, ya que el TiO_2 necesita una menor temperatura de sinterización debido a su menor temperatura de fusión, y para evitar la reacción con Al_2O_3 que da lugar a la formación de titanato de aluminio. También se prepararon compactos solamente con el polvo B.E2 para poder comparar los datos obtenidos.

En la Tabla 4-8 se muestra la formulación de los compactos analizados, así como el porcentaje de porosidad, el tamaño de poro y la resistencia a la flexión tras ser sinterizados a diferentes temperaturas.

En primer lugar se observa que a 1500 y 1550ºC la resistencia a la flexión del compacto sin aditivo es de 11-12 MPa. Aunque este valor no es comparable a los obtenidos en los soportes extruidos, tanto por el tipo de compactación que sufre el material como por la presión aplicada, puede considerarse como baja, ya que como se ha mencionado anteriormente la alúmina requiere una mayor temperatura de sinterización para presentar un grado de densificación suficiente (> 1600ºC). El porcentaje de porosidad y el tamaño de poro tampoco se pueden comparar directamente con los obtenidos mediante extrusión, debido también a que la presión de compactación es diferente y además porque en estos compactos no se han adicionado aditivos orgánicos, que aumentan la porosidad tras su eliminación. De todos modos, los valores nos servirán como referencia para comparar el efecto de los aditivos cerámicos.

Tabla 4-8. % de porosidad, tamaño de poro y resistencia a la flexión de los compactos de las mezclas del polvo B.E2 y los distintos aditivos cerámicos.

Aditivo	%	T (°C)	% Porosidad	MOR (MPa)	Tamaño de poro medio (μm)
-	-	1500	31	11	-
		1550	30	12	6,8
TiO_2	10	1350	37	5	-
		1400	37	4	-
Al_2O_3 B.E3	5	1500	34	10	-
		1550	34	14	6,1
	10	1450	31	10	-
		1500	31	9	-
		1550	32	11	-
AlOOH E1	3	1500	33	8	-
		1550	33	10	-
AlOOH E2	3	1500	32	9	-
		1550	32	9	-
SiO_2	2	1450	34	14	-
		1500	36	27	6,1
		1550	23	32	-
	3	1450	35	43	7,2
		1500	35	52	7,3
		1550	30	61	7,6

Al añadir TiO_2 no se ha observado ninguna mejoría en la resistencia a la flexión; incluso los valores de resistencia bajaron hasta los 4 MPa. Además, el incremento de la temperatura no favorece la resistencia. Ésto puede deberse a una mala dispersión de la titania en la mezcla, que da lugar a heterogeneidades que pueden actuar como puntos débiles, y por ello se obtienen valores de resistencia tan bajos. Además, atendiendo al porcentaje de porosidad, se observa que ha aumentado claramente hasta un 37% frente al compacto puro de alúmina, lo cual empeora también la resistencia mecánica del compacto.

Al adicionar partículas finas de Al_2O_3 (B.E3), tampoco mejora la resistencia mecánica, aunque los valores de porosidad son un poco más altos. Los mejores resultados se han conseguido añadiendo un 5% y sinterizando los compactos a 1550ºC. En estas condiciones la resistencia sube ligeramente hasta los 14 MPa y el porcentaje de porosidad hasta el 34%, respecto al 31% que se obtenía solo con el polvo B.E2. Se ha medido el tamaño de poro de este compacto, y el valor ha sido de 6,1 μm, muy similar al compacto de referencia.

Con la boehmita tampoco se observa mejoría, y los valores de resistencia y porosidad son muy similares. En este caso se esperaba que la transformación de la boehmita nanométrica a Al_2O_3 durante el tratamiento térmico disminuyera la temperatura de sinterización, gracias a su mayor reactividad, pero probablemente no se ha alcanzado el efecto deseado debido al estado aglomerado de la boehmita.

El empleo de SiO_2 coloidal es lo que mejores resultados ha proporcionado claramente, llegando a porcentajes de porosidad, tamaño de poro y resistencia a la flexión dentro del rango de los objetivos marcados. De todos modos, hay que tener en cuenta que estos datos corresponden a compactos y que los datos en los soportes extruidos pueden variar ligeramente.

En las Figura 4-12 (a) y (b) se muestra la evolución del porcentaje de porosidad y la resistencia a la flexión (MOR) respectivamente, en función de la temperatura de sinterización para los compactos con un 0, 2 y 3% de SiO_2 (datos resumidos en Tabla 4-8).

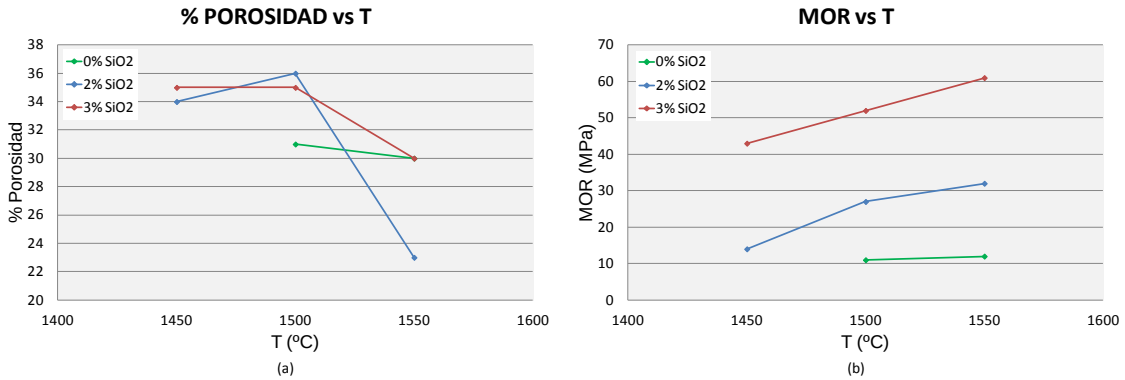


Figura 4-12. Representación del porcentaje de porosidad (a) y MOR (b) frente a la temperatura de sinterización de compactos con un 0, un 2 y un 3% de SiO_2.

En ambas figuras se observa que la adición de un 2% de SiO_2 coloidal y el tratamiento térmico a 1500ºC supone ya una mejora notable del porcentaje de porosidad y la resistencia mecánica si lo comparamos con el compacto sin SiO_2. La resistencia a la flexión llega a los 27 MPa y el porcentaje de porosidad hasta el 36%. Al aumentar la temperatura de sinterización 50ºC más, la resistencia a la flexión continúa aumentando hasta los 32 MPa, pero ya se observa también un descenso del porcentaje de la porosidad (23%), debido a la densificación del material, si bien este valor es muy bajo y representa una excesiva densificación. El tamaño de poro, medido en los compactos a 1500ºC, se sitúa en 6,1 μm, tal y como se puede observar en la Tabla 4-8.

Al aumentar el porcentaje de SiO_2 adicionado hasta el 3%, observamos que el valor de resistencia a la flexión prácticamente se duplica respecto a los compactos con un 2% de SiO_2. El porcentaje de porosidad en cambio no sufre apenas modificaciones, aunque su descenso a 1550ºC no es tana acusado como con un 2% de SiO_2, siendo de un 30%. El incremento de SiO_2 en cambio afecta al tamaño de

poro, aumentándolo en más de 1 micra, y aumenta también a medida que aumenta la temperatura de sinterización.

Por tanto, podemos concluir que la adición de SiO_2 mejora notablemente la resistencia mecánica de los compactos, manteniendo un alto porcentaje de porosidad. Además, favorece el aumento del tamaño de poro.

El distinto comportamiento de la SiO_2 coloidal frente al polvo de Al_2O_3, AlOOH ó TiO_2 se debe a que el óxido de silicio crea una fase líquida que rodea las partículas de Al_2O_3 y las disuelve parcialmente, facilitando la densificación a temperaturas inferiores.

Finalmente, se analizó la microestructura del compacto con 3% de SiO_2 coloidal sinterizado a 1450ºC, que presenta un porcentaje de porosidad del 35% y una resistencia mecánica de 43 MPa. En la Figura 4-13 se muestra la superficie de fractura, en la que se observa que la estructura ha densificado, distinguiéndose la unión entre las partículas y su aspecto más redondeado respecto a las partículas del compacto sin SiO_2. En las micrografías no se distingue la presencia de SiO_2, pero sin embargo en el análisis EDS correspondiente sí se ve el pico de Si.

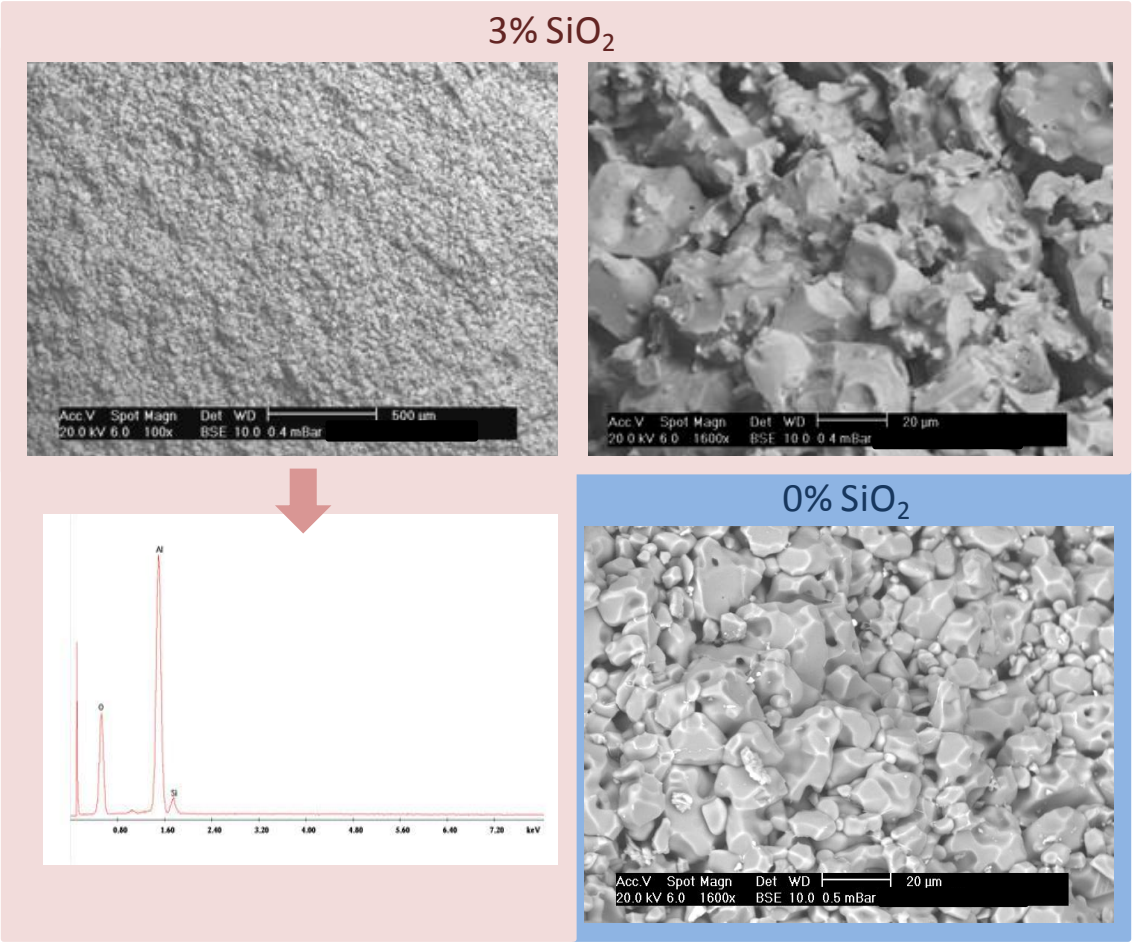


Figura 4-13. Microestructura y análisis químico del compacto con 3% de SiO_2 coloidal.

También se realizó una extrusión con esta composición, ya que es la que mejores resultados proporcionó. La extrusión en este caso, en vez de hacerse empleando una boquilla monocanal, se hizo con una boquilla con geometría de 7 canales.

La pasta cerámica se preparó con la siguiente formulación: polvo Al_2O_3 B.E2 + 3%SiO_2 + 2,2% plastificante PE1 + 0,25% lubricante LUE1 + 18% de H_20. El porcentaje de H_2O está ajustado con la cantidad de agua aportada por la sílice coloidal. A pesar del buen aspecto de la pasta cerámica y los buenos resultados conseguidos con los soportes monocanal con el polvo B.E2, la presión de extrusión se incrementó hasta los 90 bar al extruir geometrías más complejas, llegando al límite de la extrusora. Además, debido a la dureza de la masa, los soportes extruidos se agrietaron nada más salir de la boquilla de extrusión (Figura 4-14), por lo que sería necesario ajustar de nuevo el porcentaje de H_2O y de plastificante.



Figura 4-14. Aspecto de los soportes de 7 canales extruidos con la pasta B.E2 + 3%SiO_2 + 2,2% plastificante PE1 + 0,25% lubricante LUE1 + 18% de H_20.

No se continuó con este estudio empleando polvo de alúmina no atomizado, ya que estudios preliminares realizados con polvo atomizado revelaron que el empleo de este polvo mejora ostensiblemente la calidad de las pastas preparadas y su extrusión.

4.1.2.2 Extrusión de polvo atomizado

Con objeto de mejorar el proceso de extrusión se contempló la posibilidad de partir de polvo de alúmina atomizado (spray dried), para lo cual se encargaron a una empresa especializada en atomización de polvos con diferente composición y granulometría.

4.1.2.2.1 Caracterización del polvo atomizado y los aditivos orgánicos

En la Tabla 4-9 se muestra la composición de 3 de los polvos estudiados y que proporcionaron resultados más relevantes.

En la composición de los 3 polvos se empleó el polvo B.E2, el mismo que se utilizó en la extrusión de polvo suelto, pero en este caso sin tamizar por debajo de 75 μm. Este polvo se combinó con otro polvo de Al_2O_3 tabular también del mismo fabricante, B.E1, con un tamaño de partícula inferior a 45 μm. Se formularon diferentes combinaciones de los dos polvos para obtener de este modo diferentes tamaños de poro.

Los polvos CEIT01 y CEIT02 se emplearon para la realización de los primeros estudios a nivel de laboratorio, y el polvo CEIT05 se formuló para su escalado semi-industrial.

Tabla 4-9. Composición de los 3 polvos atomizados.

	CEIT01	CEIT02	CEIT05
Al_2O_3 B.E1 (%)	30	20	25
Al_2O_3 B.E2 (%)	65	77	70
Arcilla (%)	5	3	2,5
AlOOH E1	-	-	2,5
Otros* (%)	-	-	2,5

*Emulsionantes, aglutinantes; Añadidos respecto al total de contenido cerámico

Como se ha indicado en el apartado anterior, la adición de SiO_2 coloidal al polvo de alúmina en la fabricación de soportes partiendo de polvo no atomizado, proporcionaba una densificación suficiente a una menor temperatura de sinterización (1450-1550ºC). Por consiguiente para este estudio se añadió también un producto como fuente de SiO_2 a la composición del polvo atomizado. En este caso se trata de un polvo base arcilla, que contiene un polvo manométrico de silicato de aluminio principalmente, cuya temperatura de fusión es de 1320ºC, según el suministrador. Mediante el empleo de este aditivo no solamente se pretendía reducir la temperatura de sinterización, si no que además se pretendía mejorar la plasticidad de la pasta preparada.

Con el mismo fin se añadió también boehmita en la formulación del polvo CEIT05. Esta boehmita es la misma que se empleó en el estudio de los compactos con polvo no atomizado B.E2 (Tabla 4-8). Aunque en este estudio no se observó que la boehmita mejorase la densificación de la alúmina a temperaturas inferiores a las convencionales, debido probablemente a su estado aglomerado y su mala homogeneización, decidió añadirse al polvo atomizado ya que durante el procesamiento coloidal y el mismo proceso de atomización se produce una mayor homogeneización de los componentes de la mezcla.

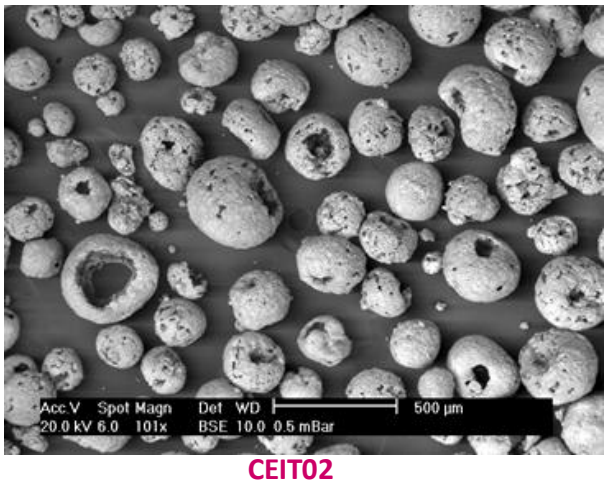
Para el proceso de atomización realizado en la empresa, se adicionaron emulsionantes y aglutinantes que aparecen reflejados como "Otros" en la composición de los polvos, para conseguir los gránulos de tamaño y resistencia adecuados.

Una vez recibido el polvo, se caracterizó su morfología y se analizó su composición química. En la Figura 4-15 se aprecia que los polvos atomizados están constituidos por gránulos de morfología esférica, cuyos tamaños, en general entre 100 y 500 μm, dependen del grado producido. Mientras que los polvos CEIT01 y CEIT02 presentan en su distribución de tamaño de gránulos fracciones de tamaño más pequeños, entre 80 y 100 μm, el polvo CEIT05 tiene un tamaño de gránulo medio superior a las 200 μm. En los tres casos el tamaño de gránulo no supera las 550 μm. Estas diferencias se deben exclusivamente al proceso de atomizado realizado en la empresa externa, por lo que el tamaño de gránulo no es un parámetro que se haya podido controlar.

En la Figura 4-16 se muestra en detalle la microestructura de los gránulos atomizados. En ellos se puede observar partículas de alúmina de diferentes tamaños de partícula y realizando un análisis químico (Figura 4-17) se detecta también además del Si, los elementos químicos provenientes de la arcilla (K, Ca, Mg, Fe, Na).



CEIT01



CEIT02

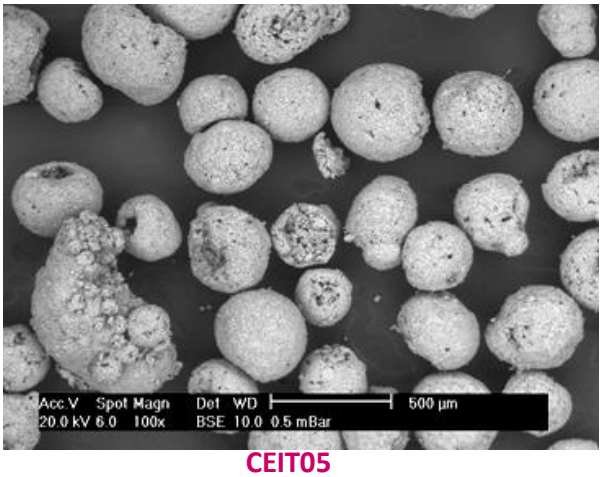


Figura 4-15. Micrografías de los polvos CEIT01, CEIT02 y CEIT05.

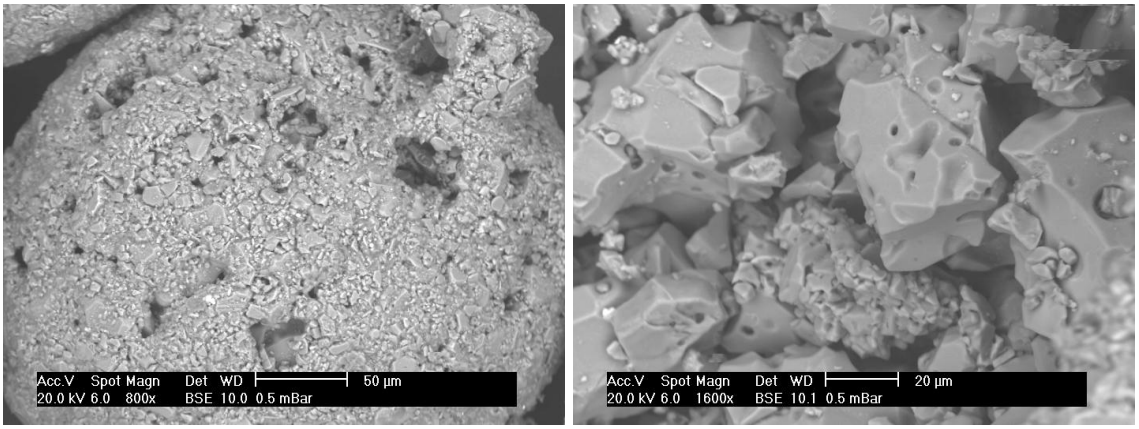


Figura 4-16.Microestructura de los gránulos del polvo atomizado CEIT05.

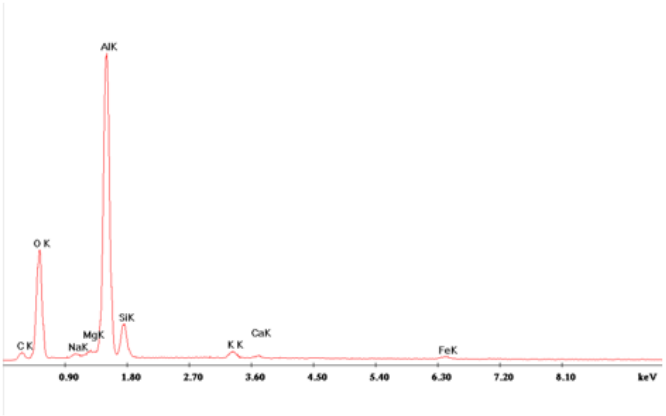


Figura 4-17. Análisis químico mediante EDS del polvo atomizado CEIT05.

También se realizó un ensayo de DSC y TGA en aire para comprobar la temperatura a la cual la arcilla forma la fase líquida, y de este modo determinar la temperatura mínima de sinterización de los soportes, con respecto a este componente.

En la Figura 4-18 se muestran las curvas del ensayo realizado hasta 1430ºC. En él observamos por un lado que la pérdida de masa se produce hasta los 750ºC, y a partir de esta temperatura no se producen más cambios gravimétricos. Alrededor de 100ºC se produce una pérdida de masa debida a la evaporación del agua absorbida. Una segunda pérdida de masa se produce a 500ºC debida a la liberación de los grupos hidroxilos, y la tercera, a 750ºC aproximadamente, se debe a la formación de CO_2, debido a la descomposición de carbonatos [159]. Por otro lado, si nos fijamos en la curva de DSC, a 950ºC se observa un cambio de pendiente que puede estar relacionado con un ablandamiento de la arcilla, y a 1200ºC se da el comienzo de la fusión de la arcilla, hasta los 1400ºC aproximadamente. Esta formación de la fase líquida comienza a una temperatura mucho menor que la indicada por el suministrador, que es de 1320ºC.

Por tanto, con el fin de asegurarnos una suficiente cantidad de líquido, se determinó que la temperatura de sinterización de los soportes debería ser superior a los 1280ºC.

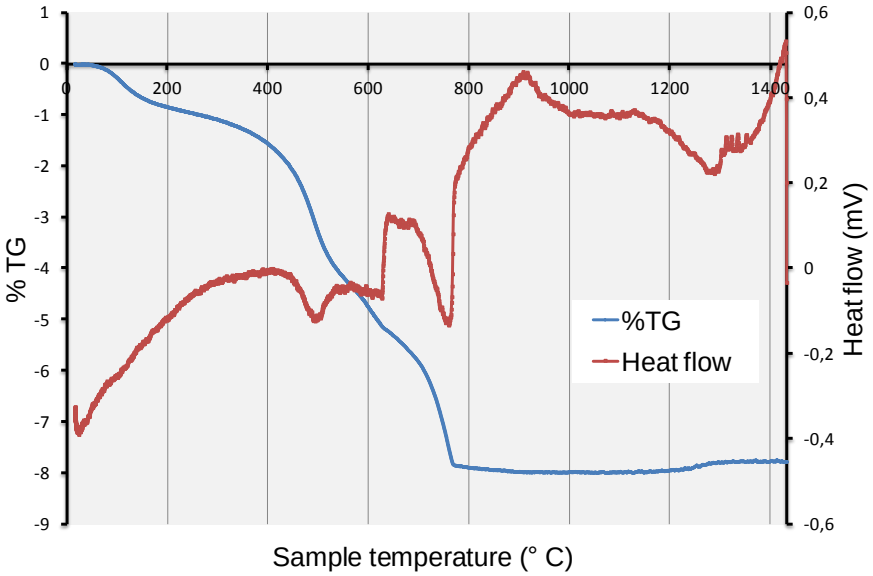


Figura 4-18. Curvas de TGA y DSC de la arcilla.

4.1.2.2.2 Extrusión de las nuevas pastas cerámicas

Para la extrusión de las pastas preparadas a partir de polvo atomizado (CEIT01 y CEIT02) se emplearon distintos plastificantes y lubricantes además de los empleados en la fase anterior.

Para preparar las pastas cerámicas con el polvo atomizado, se emplearon el plastificante PE1 y el lubricante LUE1, que nos habían dado buenos resultados con el polvo de alúmina no atomizado. No obstante, se decidió probar también los plastificantes PE2 y PE3, y los lubricantes LUE2 y LUE3, más apropiados para la extrusión de materiales cerámicos, ya que el plastificante PE1 y el lubricante LUE1 se emplean principalmente para la extrusión de materiales metálicos. Los plastificantes PE2 y PE3 se caracterizan por tener un menor peso molecular que el plastificante PE1, lo cual permite una mayor homogeneización del mismo en la pasta, y de ese modo se aumenta su efectividad. El lubricante LUE2 se caracteriza por ser miscible en agua y penetra en el interior de la pasta, mientras el lubricante LUE3 es inmiscible y se queda en la superficie disminuyendo la abrasión con las paredes del utillaje de la extrusora durante la extrusión. Las pastas cerámicas que se estudiaron fueron las que se encuentran detalladas en la Tabla 4-10, tanto con el polvo CEIT01 como con el polvo CEIT02, excepto la pasta M1, que se estudió solo con el polvo CEIT01.

La secuencia de adición de los productos se realizó de la misma manera que con el polvo no atomizado, con la salvedad de que los plastificantes mostraron una muy buena homogeneización con el polvo atomizado, por lo que en lugar de mezclarlos previamente en una túrbula, se mezclaron directamente en la amasadora durante 10 minutos. Posteriormente se añadió el agua, amasándose durante 30 minutos más, y finalmente se incorporaron los lubricantes y se mantuvo amasando durante 10 minutos más. Por tanto, el tiempo necesario para preparar las pastas cerámicas fue de 50 minutos en todos los casos.

Las extrusiones se realizaron empleando la boquilla de 7 canales a una velocidad de 20 rpm. Debido a la imposibilidad de preparar y extruir todas las pastas en un mismo día, el tiempo de maduración de las pastas fue de 1 día.

Tabla 4-10. Composición de las pastas cerámicas preparadas con los polvos CEIT01 y CEIT02 y presión requerida para su extrusión.

	Polvo	PE1 (%)	PE2 (%)	PE3 (%)	H_2O (%)	LUE1 (%)	LUE2 (%)	LUE3 (%)	Presión de extrusión (bar)
M1 C01	CEIT 01	2,2	-	-	16,5	1,5	-	-	-
M2 C01		-	1,1	1,1	11	-	0,5	0,5	22-26
M3 C01		-	2,2	-	11	-	-	1	24-29
M4 C01		-	2,2	-	11	-	1	-	24-33
M5 C01		-	-	2,2	11	-	-	1	27-33
M2 C02	CEIT02	-	1,1	1,1	11	-	0,5	0,5	48-52
M3 C02		-	2,2	-	11	-	-	1	33-36
M4 C02		-	2,2	-	11	-	1	-	48-54
M5 C02		-	-	2,2	11	-	-	1	35-40

En primer lugar se preparó la pasta cerámica M1C01, compuesta por el polvo atomizado CEIT01, el plastificante PE1 y el lubricante LUE1. En el apartado anterior ya se comentó que la extrusión de la pasta con el polvo sin atomizar generaba grandes presiones de extrusión con boquillas de 7 canales, que daban lugar a grietas. Debido a ello se aumentó el contenido de lubricante para disminuir la abrasión y facilitar el paso de la pasta a través de la boquilla. El contenido en agua en cambio se redujo ligeramente hasta un 16,5%. A pesar de ello la pasta preparada en estas condiciones era demasiado plástica y muy blanda, dando lugar a soportes completamente deformados tras su extrusión.

A continuación se prepararon las pastas M2, M3, M4 y M5 empleando los nuevos plastificantes y lubricantes en diferentes combinaciones para estas nuevas pastas. En todos los casos el contenido total de plastificantes fue de un 2,2% y el de los lubricantes de un 1%. El porcentaje de agua añadida en las 4 pastas fue de un 11%, muy inferior a la cantidad empleada hasta el momento, ya que con cantidades superiores las pastas eran demasiado blandas, debido a las características del polvo atomizado. El polvo atomizado es más regular y homogéneo, lo cual mejora la integración del plastificante y el lubricante en la pasta, disminuyendo la abrasión durante la abrasión. Es por ello que la cantidad de agua necesaria es inferior con este polvo.

Las cuatro pastas se prepararon con los dos polvos atomizados, y se extruyeron consiguiendo soportes de 7 canales con una buena geometría. En la Tabla 4-10 se muestran la presión de extrusión requerida con cada una de las pastas.

Las principales diferencias en cuanto a la presión de extrusión se encuentran en la utilización del polvo CEIT01 o el polvo CEIT02. En las 4 masas la presión necesaria para extruir los soportes fue superior con el polvo CEIT02. Esta mayor presión se debe a que las pastas cerámicas preparadas a partir de este polvo eran más secas, y probablemente necesitaran un mayor contenido de agua

Entre las pastas que llevan en su composición el polvo CEIT01 no se observaron grandes diferencias respecto a las diferentes formulaciones, aunque la presión fue algo menor en la pasta que combina los dos plastificantes y los dos lubricantes: 22-26 bar (M2C01). Con el polvo CEIT02, en cambio, las diferencias fueron mayores, y la presión de extrusión fue menor en las pastas en cuya composición se incluía el lubricante LUE3, siendo la presión de extrusión entre 10 y 20 bar-es inferior. Por tanto, con el polvo CEIT02, es el lubricante LUE3 el que mejora la calidad de la extrusión, si bien la presión de extrusión sigue siendo mayor a la de las pastas con el polvo CEIT01.

Los soportes estudiados se sinterizaron a 1400ºC, aunque previamente se estudió la temperatura de descomposición de los nuevos plastificantes y lubricantes, para definir la temperatura de debinding hasta la cual aplicar una curva de calentamiento más lenta, y así asegurar una homogénea eliminación de los componentes orgánicos. Para ello se realizó un ensayo de termogravimetría hasta los 1000ºC en el caso de los plastificantes, y hasta los 620ºC los lubricantes. En la Figura 4-19 se muéstra la evolución de la pérdida de masa en función de la temperatura para los 4 compuestos y también para el

plastificante PE1. Los dos nuevos plastificantes muestran curvas casi idénticas, lo cual indica que el peso molecular de ambos es muy similar. Si se comparan con la curva del plastificante PE1, se observa que la descomposición del plastificante PE2 y PE3 comienza 50ºC antes, lo cual indica que su peso molecular es inferior. En las curvas de los dos nuevos plastificanes se distinguen 2 velocidades de pérdida de masa: la primera de ellas está relacionada con la descomposición del compuesto orgánico y la formación de volátiles, y la segunda, con la oxidación de los residuos de carbono generados durante la descomposición de los plastificantes. En los dos casos, la eliminación completa se produce a los 570ºC. En el caso de los lubricantes sí se observan diferencias, y mientras el lubricante LUE2 se elimina completamente a los 520ºC, el lubricante LUE3 lo hace a una temperatura inferior, a 390ºC aproximadamente.

Por tanto, durante el ciclo de sinterización, se decidió mantener la temperatura de debinding a 800ºC y realizar el calentamiento a 1ºC/min, para asegurar una completa eliminación de los componentes orgánicos.

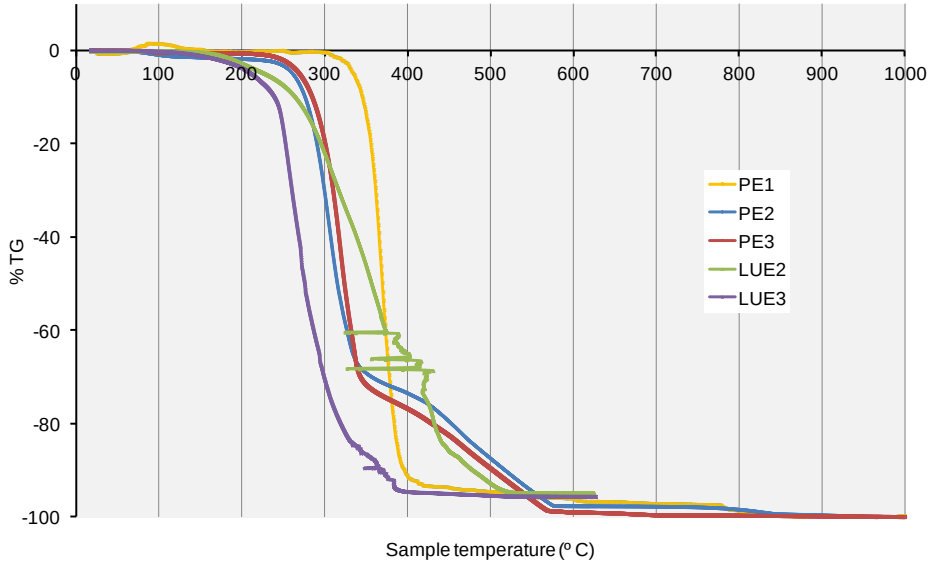


Figura 4-19. Curvas de termogravimetría de los plastificantes PE2 y PE3, y los lubricantes LUE2 y LUE3.

En la Figura 4-20 se muestran dos soportes extruidos y sinterizados con las pastas M2C01 y M2C02 con una longitud de 1 metro.

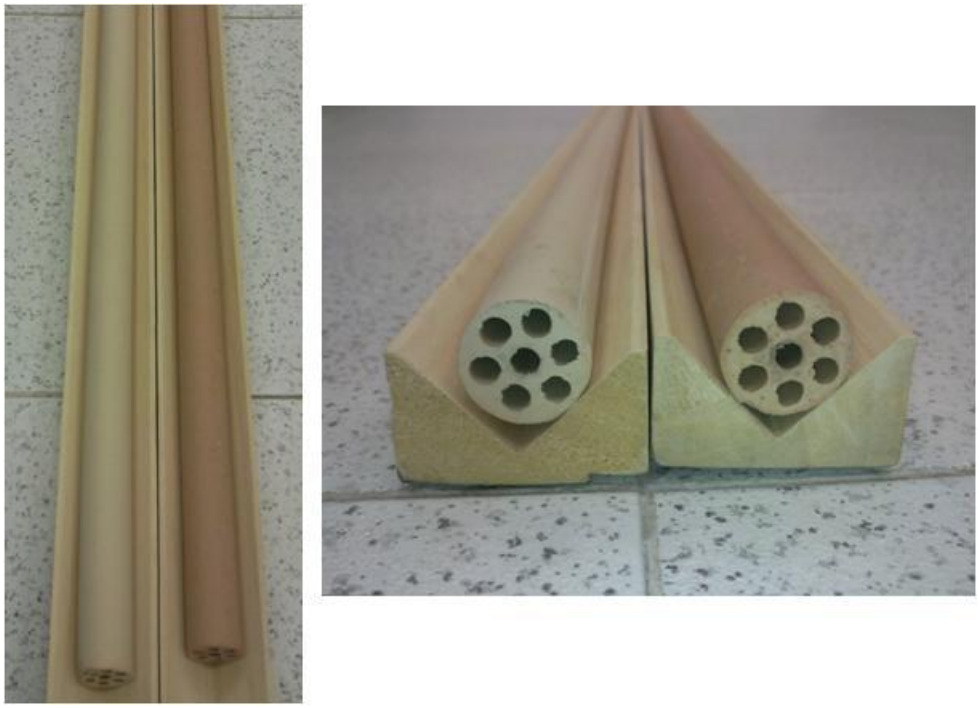


Figura 4-20. Comparación de un soporte extruido con el polvo CEIT01 (izda) y el polvo CEIT02 (dcha) tras el tratamiento de sinterización a 1400ºC.

Los soportes presentaron un tono marfil debido a la coloración proporcionada por la arcilla. Pero se puede observar que una consecuencia de la mayor sequedad de las pastas preparadas a partir del polvo CEIT02 fue que los tubos después de la sinterización presentaron un color más oscuro, entre naranja y marrón. Esta coloración está relacionada con una mayor abrasión de las pastas preparadas con el polvo CEIT02 durante la extrusión, lo cual como se ha observado previamente conlleva una mayor presión de extrusión.

Se realizaron análisis EDS en los dos soportes y se observó que el porcentaje de hierro en el soporte CEIT01 era inferior al 0,3%, mientras que en el soporte CEIT02 alcanzaba puntualmente el 2,2%. Además, se caracterizó microestructuralmente la superficie del soporte CEIT02 y se observaron óxidos de hierro, tal y como se observa en la micrografía y el análisis EDS que se muestra en la siguiente figura.

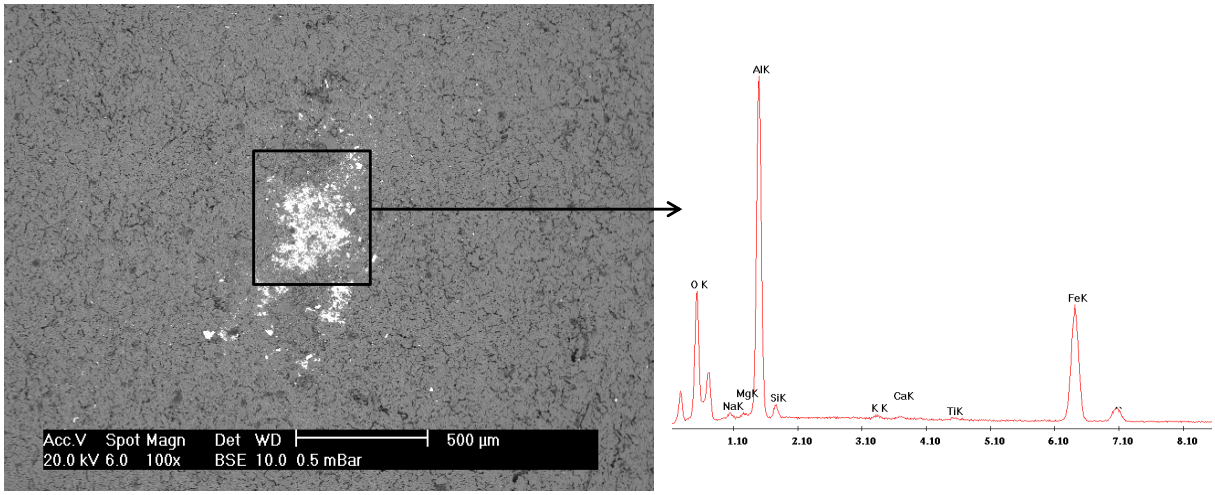


Figura 4-21. Presencia de óxidos de hierro en la superficie del soporte M2C02.

Con objeto de reducir la presión de extrusión, y por tanto el desgaste del utillaje de la extrusora, y el color de los tubos extruidos, se realizó un estudio en el que se varió el contenido de agua de la pasta, así como el tipo y cantidad de plastificante y lubricante. Estos ensayos se realizaron con la boquilla de 19 canales y con una velocidad de extrusión más lenta: 15 rpm en lugar de 20 rpm. Las modificaciones se realizaron partiendo de la formulación de las pastas M3C02 y M5C02. Se seleccionó el lubricante LUE3 porque proporcionó los valores de presión de extrusión más bajos. En la Tabla 4-11 se presentan los resultados obtenidos

Tabla 4-11. Presión de extrusión para las distintas pastas cerámicas preparadas a partir del polvo CEIT02.

Pasta	PE2 (%)	PE3 (%)	H_2O (%)	LUE2 (%)	LUE3 (%)	Velocidad de extrusión (rpm)	Presión de extrusión (bar)
M3C02	2,2	-	11,0	-	1	20	33-36
M3-1-C02	2,2	-	11,5	-	1	15	14-18
M3-2-C02	2,2	-	12,0	-	1	15	11-13
M3-3-C02	2,2	-	12,5	-	1	15	9-11
M3-4-C02	2,2	-	13,0	-	1	15	9-10
M5C02	-	2,2	11,0	-	1	20	35-40
M5-1-C02	-	2,2	11,5	-	1	15	9-11
M5-2-C02	-	2,2	12,5	-	1	15	9-10
M5-3-C02	-	2,2	12,5	-	1,5	15	8-10
M5-4-C02	-	2,2	12,5	1,5	-	15	9-12
M6C02	2,5	-	12,5	-	1,5	15	12-15

La primera consecuencia de realizar la extrusión a una velocidad menor es que la presión de extrusión disminuye considerablemente. Este comportamiento es característico de los materiales o fluidos pseudoplásticos, tal y como describen Terpstra et al. [158]. También en todos los ensayos de extrusión descritos por Das et al. [160] a menores velocidades de extrusión se obtienen menores presiones de extrusión.

Si comparamos la presión de extrusión de las pastas M3C02 y M3-1-C02, y las pastas M5C02 y M5-1-C02, la diferencia es evidente y se produce una disminución de entre 20 y 30 bar de presión. Aunque hay que tener en cuenta que esta disminución también se ve afectada por el aumento del porcentaje de H_2O de 11,0 a 11,5%.

Así mismo, conforme aumenta el porcentaje de H_2O de las pastas, la presión de extrusión también disminuye. En las pastas M3-1-C02 a M3-4-C02 se realizó un estudio aumentando el contenido en 0,5 puntos porcentuales para cada masa. La disminución de la presión se produce hasta aumentar el contenido de agua al 12,5%; al aumentarlo al 13,0% ya no se observan diferencias, si bien los valores de presión de extrusión son ya muy bajos. En el caso de las pastas M5-1-C02 a M5-4-C02, con una adición de un 11,5% de agua es suficiente para alcanzar valores de presión bajos. Por tanto, se ha observado una clara relación ente el porcentaje de H_20, la presión de extrusión, y también la coloración de los soportes extruidos, ya que el tono de los soportes a bajas presiones de extrusión bajó mucho adquiriendo un color crema.

Por último, se realizaron diferentes combinaciones de plastificante y lubricante, y se aumentó el contenido de plastificante hasta el 2,5% y el del lubricante hasta el 1,5%, pero no se observó ninguna mejora en el aspecto de los soportes ni en la presión de extrusión.

Por tanto, y tras el estudio realizado, se determinó que para preprar las pastas con los polvos CEIT01 y CEIT02 es suficiente la adición de un 2,2% de plastificante, sin importar el tipo. En lo referente al lubricante no es necesaria la adición de más de un 1%, y aunque con el polvo CEIT01 es indiferente el tipo de lubricante empleado para obtener presiones de extrusión bajas, en el caso del polvo CEIT02 es el LUE3 el que mejores resultados proporciona. El contenido de agua óptimo también es diferente en función del polvo empleado, siendo de un 12, 5% para las pastas con el polvo CEIT01 y un 11,5% para las pastas con polvo CEIT02.

Tabla 4-12. Formulación óptima de las pastas con polvos CEIT01 y CEIT02.

Polvo	Plastificante (%)	H_2O (%)	Lubricante (%)
CEIT01	2,2	12,5	1
CEIT02	2,2	11,5	1 (LUE3)

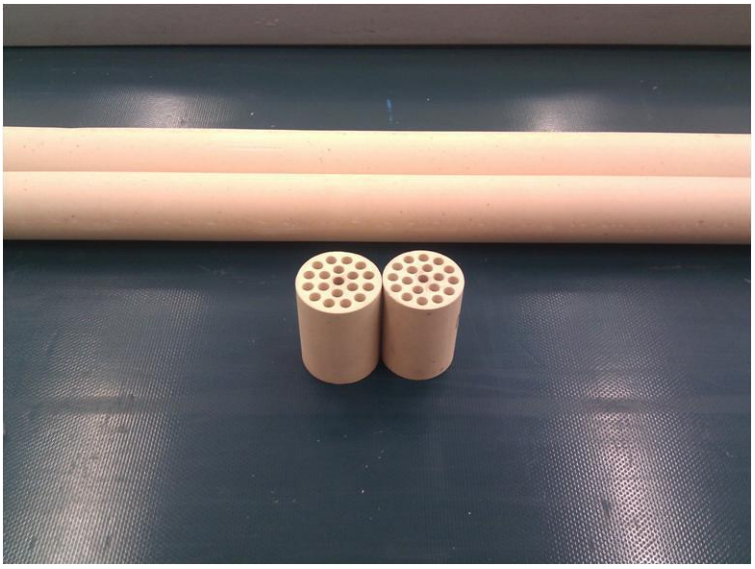


Figura 4-22. Aspecto de los soportes de 19 canales extruidos con los polvos CEIT01 y CEIT02 (M2C01 y M3-3-C02).

4.1.2.2.3 Caracterización de los soportes extruidos

Los soportes extruidos con los polvos CEIT01 y CEIT02, concretamente las 4 primeras pastas extruidas, M2C01-M5C01 y M2C02-M5C02, se sinterizaron a 1400ºC y se determinó su porosidad, resistencia a la flexión (MOR) y se caracterizó su microestructura.

El porcentaje de porosidad de los soportes extruidos (determinados mediante medidas de densidad en agua, Arquímedes), a partir de los polvos atomizados fue muy similar. Las medidas proporcionaron valores del 29-31% para los dos polvos. Por consiguiente, se puede decir que el polvo CEIT02, a pesar de tener una concentración menor de arcilla (3% vs 5% de CEIT01), densifica de forma adecuada en la temperatura de interés: 1400ºC.

Con el polvo no atomizado, tanto en los soportes preparados con el polvo A.E2 y como con el polvo B.E2, el porcentaje de porosidad alcanzado fue de entre 36 y 39% a 1600ºC (Tabla 4-6). En los soportes con polvo atomizado en cambio, a una temperatura 200ºC inferior, el porcentaje de porosidad es menor (29-31%). Por tanto, se observa claramente el efecto que la presencia de la arcilla tiene en la densificación de la alúmina, aumentándola a temperaturas de sinterización muy inferiores (1400ºC).

Por otro lado, sí se observaron diferencias en el tamaño de poro de los soportes extruidos con los dos polvos. En general, con el polvo CEIT01, que en promedio es más fino (30% de polvo B.E1 y 65% de polvo B.E2; Tabla 4-9), se obtuvieron tamaños de poro más finos que con el polvo CEIT02 (20% de polvo B.E1 y 77% de polvo B.E2). Como se observa en la Tabla 4-13, mientras que con el primer polvo el tamaño medio de poro se encuentra en torno a las 5,5 μm, con el segundo polvo se encuentra en torno a las 8 μm. En la gráfica de la Figura 4-23 se muestran las porosimetrías de las

pastas M2C01 y M2C02, donde también se aprecia que la distribución del tamaño de poro se encuentra en valores mayores en el caso de la pasta preparada con el polvo CEIT02 (M2C02). Por consiguiente, es interesante indicar que el polvo CEIT02 a pesar de tener un tamaño de partícula medio mayor que el polvo CEIT01, conduce a densidades similares que el polvo CEIT01, pero con poros de mayor tamaño. Hay que recordar que el objetivo planteado para el desarrollo de estos soportes fue el de obtener un tamaño de poro entre 6 y 8 micros, y con estos dos polvos nos encontramos en los extremos inferior y superior del objetivo marcado.

Tabla 4-13. Tamaño medio de poro de los soportes preparados a partir de pastas con el polvo CEIT01 y CEIT02, sinterizados a 1400ºC.

Pasta cerámica	Tamaño medio de poro (µm)	Pasta cerámica	Tamaño medio de poro (µm)
M2C01	5,2	M2C02	7,7
M3C01	5,6	M3C02	8,1
M4C01	6,0	M4C02	7,4
M5C01	5,4	M5C02	8,4

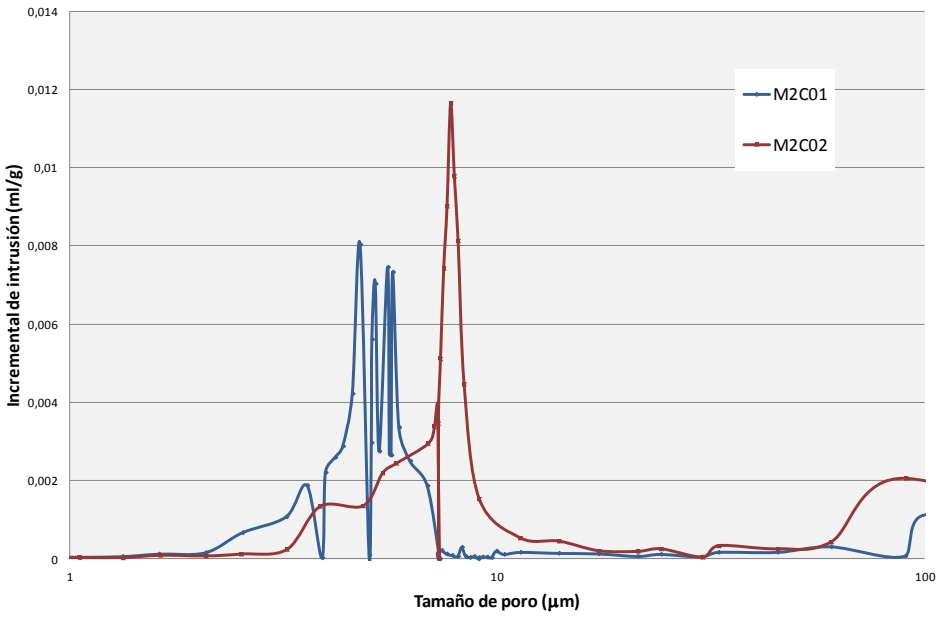


Figura 4-23. Distribución de tamaño de poro de los soportes extruidos a partir de las pastas M2C01 y M2C02, sinterizados a 1400ºC.

También se midió la resistencia a la flexión de los soportes (MOR). En todos los casos se obtuvieron valores muy elevados, cumpliendo ampliamente el requerimiento de una resistencia la flexión superior a los 30 MPa (Tabla 4-14). Comparando la resistencia obtenida con los dos polvos, se observa que ésta es ligeramente superior en los soportes con polvo CEIT02. En principio era de

esperar el comportamiento contrario, ya que teniendo una misma porosidad los soportes con CEIT02 tienen un tamaño de poro superior, lo cual podría llevar a una resistencia menor. Además, el polvo CEIT02 posee un menor porcentaje de arcilla, que es la responsable de la formación de la fase líquida, por lo que también por este motivo su resistencia a la flexión se esperaba menor. El único factor que ha podido influir en la obtención de esa resistencia tan alta es la mayor presión de extrusión de los soportes con polvo CEIT02, aunque no se realizaron más ensayos para comprobarlo.

Cabe destacar la baja resistencia a la flexión del soporte extruido con la pasta M2C01 (56 MPa) en comparación con los valores obtenidos con el resto de las pastas (75-79 MPa). Esto puede deberse a grietas o microgrietas internas en la muestra ensayada, que no se detectaron en el resto de muestras de los soportes con pasta M2C01 analizadas.

Tabla 4-14. Valores de resistencia de los soportes extruidos con los polvos CEIT01 y CEIT02 sinterizados a 1400ºC.

Pasta cerámica	MOR (MPa)	Pasta cerámica	MOR (MPa)
M2C01	56	M2C02	90
M3C01	79	M3C02	96
M4C01	75	M4C02	88
M5C01	78	M5C02	82

En la Figura 4-24 se muestra un aspecto general de la microestructura del soporte M2C01, donde no se observaron defectos como agujeros, grietas u otro tipo de discontinuidades que pudieran dar lugar a esos valores de resistencia tan bajos. En la Figura 4-25 (a) se muestra en detalle su microestructura, donde se distinguen diferentes granulometrías, con una fracción de partículas por debajo de las 20 μm. Si comparamos su microestructura con la del soporte comercial de Al_2O_3 analizado previamente (Figura 4-25 (b)), se observa claramente la diferencia en la granulometría, siendo más heterogenea en el caso del soporte M2C01. Además, el soporte comercial presenta un tamaño de partícula muy grueso, alrededor de 100 μm. Esta diferencia en la granulometría justifica en medida la diferencia en el tamaño de poro de los dos soportes, siendo de 7,3 μm en el soporte comercial, frente a las 5,2 μm medidas en el soporte M2C01.

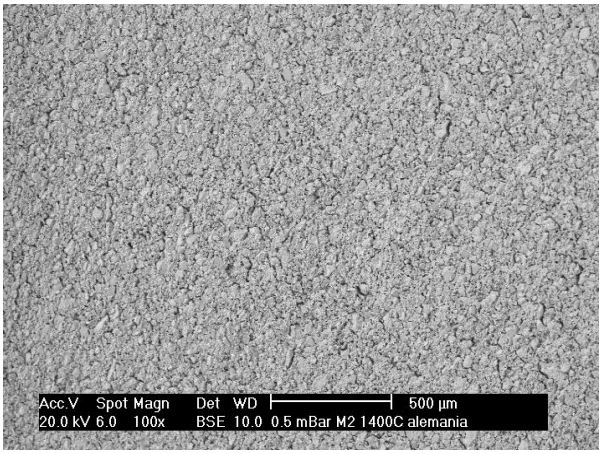
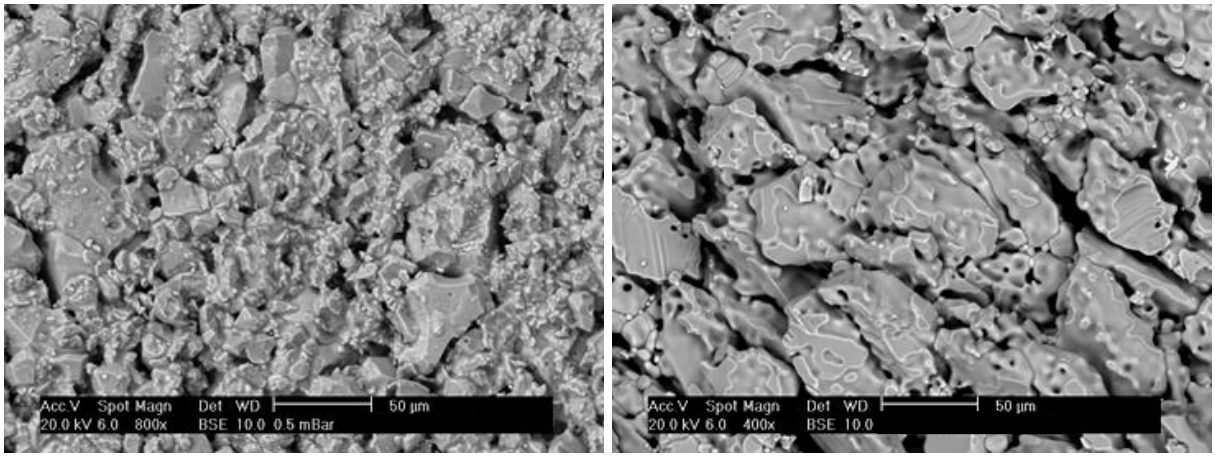


Figura 4-24. Aspecto general de la microestructura del soporte M2C01



(a) (b)

Figura 4-25. Detalle de la microestructura del soporte M2C01 (a) y del soporte comercial de Al_2O_3 (b).

4.1.2.2.4 Semi escalado industrial: CEIT05

El objetivo planteado en lo referente al tamaño de poro de los soporte se fijó entre 6 y 8 micras. Con los polvos CEIT01 y CEIT02 se alcanzaron tamaños de poro en ambos extremos. Por un lado, con el polvo CEIT01 el tamaño de poro fue algo bajo, alrededor de las 5,5 µm, y por otro lado, con el polvo CEIT02 se obtuvieron tamaños de poro de alrededor de las 8 µm. El obtener tamaños de poro superiores a este valor podría suponer un problema respecto a la adhesión de las capas que se van a depositar, ya que el tamaño de partícula empleado en la preparación de las capas es muy fino (<2,5 µm), y éstas pueden penetrar en el interior de los poros del soporte sin formar una capa en su exterior o formando capas irregulares.

Por tanto, se optó por diseñar un nuevo polvo, CEIT05, con valores intermedios de tamaño de partícula para conseguir un tamaño de poro alrededor de 6,5 y 7 µm. Este polvo cuenta con un porcentaje intermedio del polvo más grueso, B.E2, y del polvo fino, B.E1, respecto a los polvos

CEIT01 y CEIT02, y se disminuyó el porcentaje de arcilla hasta el 2,5% con la intención de aumentar el porcentaje de porosidad a 1400ºC. Para verificar una adecuada densificación del polvo a la temperatura requerida, se realizó una dilatometría hasta los 1500ºC. En la Figura 4-26 se observa que la contracción del material comienza a producirse a partir de 1300ºC. Esta contracción se produce dentro del rango de temperatura a la cual se producea la formación de fase líquida de la arcilla, tal y como se ha mostrado en su curva de DSC (Figura 4-18). Por tanto, la densificación del material se produce a una temperatura inferior a la convencional gracias a la presencia de la arcilla.

Tras analizar el compacto de dilatometría tras el ensayo, se midió una contracción del 1% y un porcentaje de porosidad del 31%.

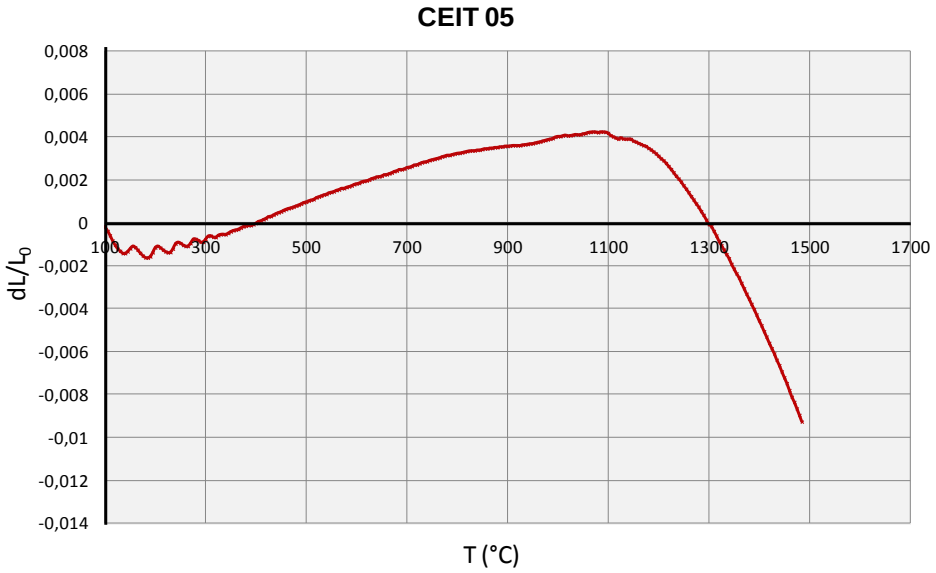


Figura 4-26. Dilatometría del polvo CEIT05.

Para favorecer el atomizado del polvo, la empresa encargada de ello optó por añadir aglutinantes y emulsionantes a la suspensión que va a ser atomizada para favorecer una mayor homogeneización de las partículas y optimizar el proceso de atomizado. Debido a ello, se realizó un ensayo de termogravimetría del polvo para confirmar la eliminación de estos aditivos orgánicos a temperaturas inferiores a los 800ºC, y así mantener o cambiar la curva de sinterización definida con los polvos CEIT01 y CEIT02. En la Figura 4-27 se muestra la curva de TG, en la que se distinguen dos regiones de pérdida de masa a temperaturas inferiores a los 700ºC. Por un lado una pérdida de alrededor del 2% a 300ºC, correspondiente a la eliminación de la humedad del polvo y parte de la descomposición de los aditivos orgánicos, y otra de un 0,75% más hasta los 700ºC, donde se da la completa eliminación de estos compuestos orgánicos. Por tanto, podemos confirmar que la eliminación de los aglutinantes y emulsionantes se produce por debajo de 800ºC, y no es necesario modificar la curva de sinterización.

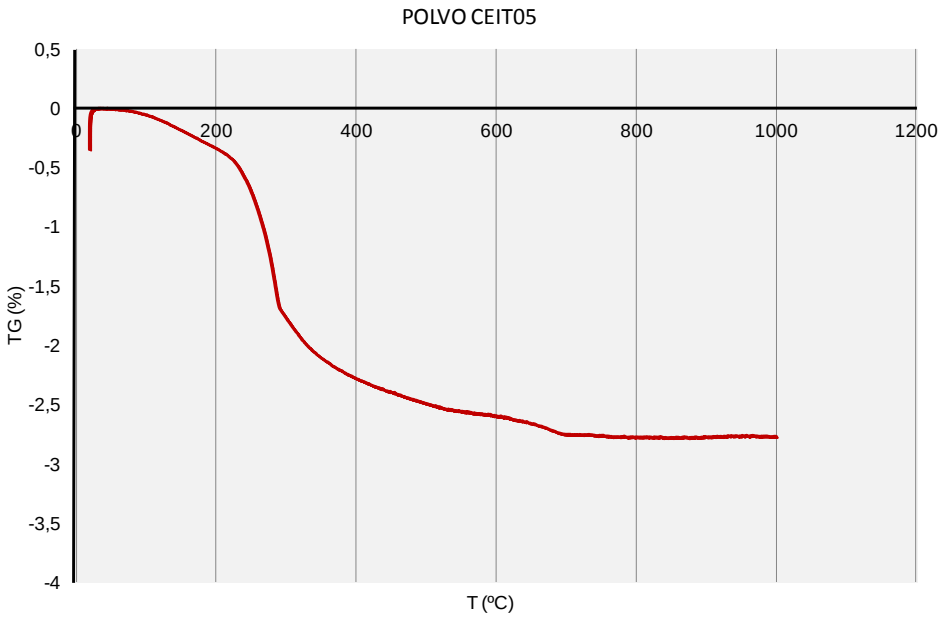


Figura 4-27. TG del polvo CEIT05

Una vez caracterizado el polvo CEIT05, se procedió a la preparación de una pasta cerámica en la amasadora industrial del taller de producción. Para ello se empleó en primer lugar una de las formulaciones con la que mejores resultados se consiguieron con los polvos CEIT01 y CEIT02. En concreto, se empleó un 2,2% del plastificante PE2, un 11% de H_2O y un 1% de LUE3, y también se añadió un 0,5% del lubricante LUE2 para así combinar el doble efecto lubricante de ambos debido a su diferente miscibilidad en agua, y facilitar la homogeneización de la pasta (Pasta MI0C05, Tabla 4-15). Esta pasta se caracterizó por tener un aspecto heterogéneo y con cierto exceso de humedad, probablemente debido a las grandes dimensiones de la amasadora y la gran cantidad de material amasado, en este caso 150 kg, en comparación con los 2 kg preparados en la amasadora de laboratorio. Esta pasta se trató de extruir tanto en la extrusora de laboratorio como en la extrusora industrial con una boquilla de 19 canales, pero en ninguno de los casos fue posible hacerlo, ya que la presión de extrusión aumentaba por encima del límite de ambas extrusoras (100 bar).

Tabla 4-15. Composición y presión de extrusión de las pastas cerámicas preparadas con el polvo CEIT05.

Pasta	PE2 (%)	H_2O (%)	H_2O TOTAL (%)	LUE2 (%)	LUE3 (%)	Presión de extrusión (MPa)
MI0C05	2,2	11	-	0,5	1	> 100
MIFC05	3,5	9-9,5	10,5	2	1	30-40

Por tanto, se prepararon diferentes pastas aumentando tanto el contenido de plastificantes como el de lubricantes, y disminuyendo el contenido de agua, ya que seguía observándose cierto exceso de humedad. Finalmente, la pasta que mejor aspecto y mejor resistencia dimensional en verde presentó fue la pasta MFC05, cuya composición puede observarse en la Tabla 4-15. En esta pasta se aumentó considerablemente el porcentaje del plastificante PE2, hasta el 3,5%, y también el porcentaje del lubricante LUE2, el cual al ser miscible en agua favoreció la formación de una pasta más homogénea.

El porcentaje de H_2O se redujo hasta un 9 y 9,5%, dependiendo de la humedad del polvo y de las condiciones de humedad ambiental de la nave industrial, que se observó que afectaban a la humedad de la pasta preparada. Por tanto, se definió un nuevo parámetro: porcentaje total de H_2O en la pasta, compuesta por la humedad del polvo y la cantidad de agua añadida. Para medirlo se empleó una balanza de humedad en la que se deposita una pequeña cantidad de pasta cerámica, y se le aplica temperatura hasta los 120ºC hasta dejar de ver variaciones en el peso de la muestra. En este punto se considera que se ha dado la total evaporación del H_2O y la pérdida de masa producida es la equivalente al porcentaje de H_2O total de la pasta. En el caso de la pasta MFC05, y tras varias reproducciones de ésta, se determinó que el porcentaje de H_2O total óptimo de la pasta era de 10,5%. Por tanto, para poder calcular el porcentaje de H_2O que se debe añadir a la pasta, se añade inicialmente un 9% y se termina de preparar la pasta. A continuación se extrae una pequeña muestra y se mide su humedad total. Si esta humedad no es la requerida, se añade el porcentaje de agua que falta y se vuelve a amasar la pasta durante 30 minutos hasta homogeneizarla de nuevo.

La pasta MFC05 fue extruida tanto en la extrusora de laboratorio como en la extrusora industrial a una velocidad de 15 rpm, obteniéndose soportes de 19 canales de 1200 mm de longitud sin grietas ni defectos y con una muy buena consistencia geométrica. Las presiones de extrusión fueron de entre 30 y 40 bar en ambos casos, subiendo ligeramente hasta los 45 bar en momentos puntuales en la extrusora industrial. Se realizaron 9 extrusiones en las 2 extrusoras para analizar la reproducibilidad en las características de los soportes.

Tras la sinterización de los soportes a 1400ºC, se caracterizó su microestructura, su porosidad y la resistencia a la flexión.

En la Figura 4-28 se muestran las micrografías de los soportes extruidos en la extrusora de laboratorio y en la extrusora industrial. En ningún caso se encontraron grietas ni agujeros y ambos presentaron un aspecto homogéneo, si bien se podría destacar que en el soporte extruido en el laboratorio, y en las micrografías a bajos aumentos, se distinguen zonas con diferentes porosidades, debidas probablemente a una falta de compactación durante la extrusión, que ha llevado a un pequeño gradiente de densificación de las partículas. En los soportes extruidos a nivel industrial se observa una mayor compactación.

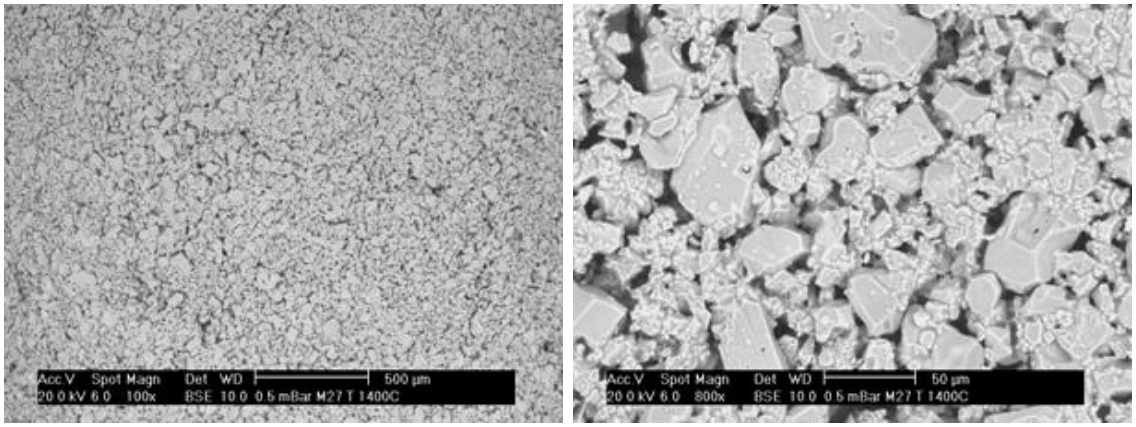


Figura 4-28. Micrografías de los soportes extruidos en la extrusora de laboratorio (arriba) y en la extrusora industrial (abajo) con la pasta MFC05 y sinterizados a 1400ºC.

La porosidad se caracterizó en 5 soportes de diferentes extrusiones seleccionados de manera aleatoria, y en la Tabla 4-16 se muestran los valores obtenidos.

En cuanto al tamaño de poro, se observa una alta reproducibilidad en las dos extrusoras, con un valor medio de 7,7 µm en la extrusora de laboratorio, y de 8,0 µm en la extrusora industrial, ligeramente superior. En la Figura 4-29 se comparan dos curvas de porosimetría de mercurio, cada una de ellas correspondiente a un soporte extruido con una extrusora diferente. Como se puede observar en ambos casos la distribución del tamaño de poro es muy similar, si bien la distribución está suavemente desplazada hacia tamaños de poro más gruesos en el caso del soporte extruido en el equipo industrial, lo cual justifica un tamaño de poro medio mayor (8,0 µm en la extrusión 3 industrial, y 7,4 µm en la extrusión 5 de laboratorio).

Tabla 4-16. Tamaño de poro, % de porosidad y resistencia a la flexión de los soportes extruidos en la extrusora de laboratorio y la extrusora industrial.

Extrusora	Nº de extrusión	Tamaño medio de poro (μm)	% Porosidad	MOR (MPa)
LABORATORIO	4	7,8	33	45
	5	7,4	34	48
	6	7,4	33	38
	8	7,8	31	42
	9	7,9	35	40
		7,7 ± 0,2	33 ± 1	43 ± 4
INDUSTRIAL	2	8,2	33	51
	3	8,0	33	45
	4	7,9	31	42
	5	7,5	30	39
	9	8,2	33	-
		8,0 ± 0,3	32 ± 1	44 ± 4

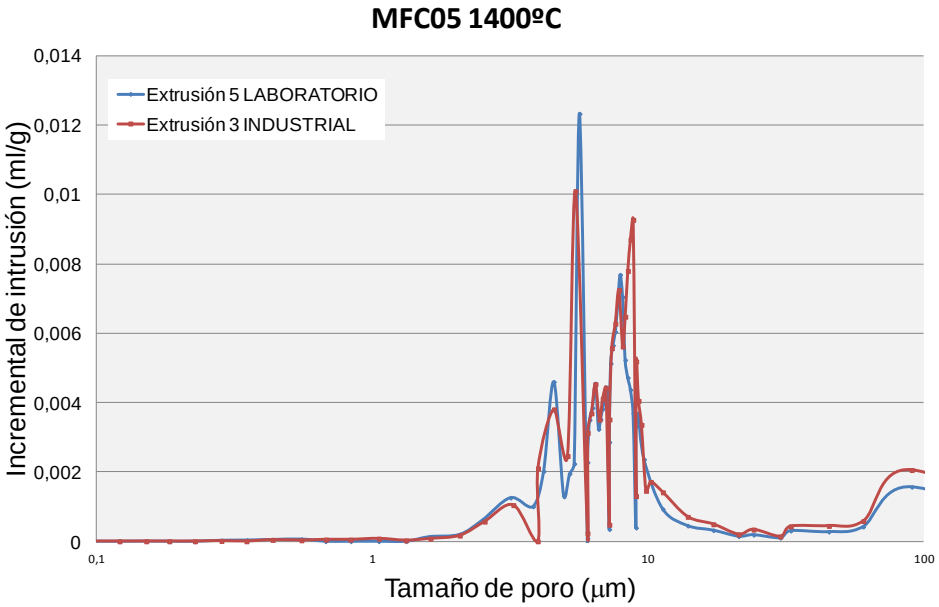


Figura 4-29. Porosimetría de Hg de soporte MFC05 extruido en el laboratorio y otro extruido en el equipo industrial.

A pesar de haber modificado la composición del polvo desde el aspecto granulométrico, no se consiguió disminuir el tamaño de poro hasta las 7 micras, y se mantuvo en valores muy similares a los obtenidos con el polvo CEIT02. Esto puede deberse por un lado a un mayor empleo de aditivos

orgánicos, tanto en el polvo atomizado, el cual contiene aglutinantes y emulsionantes en el caso del polvo CEIT05, como en las pastas cerámicas amasadas, que contienen mayores cantidades de plastificante y lubricantes. Estos aditivos orgánicos rodean las partículas de Al_2O_3 y durante el debinding se descomponen dejando espacios que pueden dar lugar a un tamaño de poro mayor. Por otro lado, también hay que tener en cuenta que el porcentaje de arcilla es un 0,5% menor que en el polvo CEIT02, por lo que a una misma temperatura el grado de densificación es algo menor, y además de influir en el porcentaje de porosidad también puede tener efecto en el tamaño de poro.

Como se ha mencionado anteriormente, la disminución del porcentaje de arcilla en el polvo atomizado sí ha influido en un aumento del porcentaje de porosidad frente a los soportes preparados con el polvo CEIT02, pero muy ligeramente. Con la pasta MFC05 se alcanza un valor medio de porosidad del 33% en los soportes extruidos en el laboratorio, y de un 32% de porosidad entre los extruidos a nivel industrial. Con el polvo CEIT02 en cambio se llegó hasta un 31%. Por tanto, sí se ha apreciado un ligero aumento del porcentaje de porosidad.

Finalmente, se caracterizó la resistencia a la flexión de los soportes, y en todos los casos se obtuvieron valores claramente superiores al objetivo de 30 MPa fijados. Además se obtuvo una buena reproducibilidad entre los valores a nivel de laboratorio y a nivel industrial, con un 43 ± 4 MPa en el primer caso y 44 ± 4 MPa en el segundo caso.

En definitiva, al disminuir el contenido de arcilla, ha disminuido la resistencia mecánica de los soportes, mientras el porcentaje de porosidad ha aumentado ligeramente.

Por tanto, las principales conclusiones que se han podido alcanzar tras el semi-escalado industrial son las siguientes:

- Debido a la diferencia dimensional entre la amasadora de laboratorio y la amasadora industrial, y la diferente homogeneización de las mezclas en cada una de ellas, las formulaciones diseñadas en la amasadora de laboratorio tienen que ser ajustadas.

- Se obtiene una buena reproducibilidad de los soportes extruidos en la extrusora de laboratorio y la extrusora industrial, siempre y cuando la pasta cerámica se prepare en la misma amasadora.

- Los soportes fabricados con el polvo CEIT05 y la pasta MFC05 cumplen con todos los objetivos planteados inicialmente desde el aspecto microscópico, la porosidad y la resistencia mecánica, si bien el tamaño de poro se encuentra en el límite superior y será necesario comprobar su efecto a la hora de depositar las capas intermedias y activas.

4.1.3 SOPORTES PARA NANOFILTRACIÓN

Aunque inicialmente solamente se consideró como objetivo la fabricación de un soporte válido para todos los rangos de filtración, debido a los buenos resultados obtenidos con el polvo atomizado se planteó un nuevo desarrollo de soportes enfocado en la nanofiltración.

La fabricación de membranas para nanofiltración supone la aplicación de varias capas intermedias que reducen progresivamente el tamaño de poro del soporte hasta alcanzar una capa activa con un tamaño de poro inferior a los 10 nm. Estas capas intermedias deben tener un tamaño de poro adecuado, que permita una buena adherencia de las siguientes capas intermedias o de la capa activa sobre ellas. Es por ello que el número de capas intermedias necesarias puede llegar a ser de hasta 4 ó 5 para los pasos de poro de nanofiltración más finos.

Con este nuevo desarrollo lo que se plantea es la fabricación de un soporte con un tamaño de poro inferior al convencional, que permita reducir el número de capas intermedias necesarias, y de este modo reducir el tiempo y costes de fabricación. Por tanto, se fijó como nuevo objetivo la fabricación de soportes con un tamaño de poro entre 2 y 4 micras, que mantenga las características microestructurales, la porosidad y la resistencia mecánica de los soportes convencionales.

4.1.3.1 Caracterización de la materia prima

Se encargaron diferentes polvos atomizados con diferentes composiciones y granulometrías que pudieran proporcionar el tamaño de poro deseado. En total se prepararon 8 polvos con diferentes variaciones, pero el estudio se va a centrar en 3 de ellos, los que proporcionaron resultados más interesantes.

En la Tabla 4-17 se detalla la composición de los polvos denominados como NANO 02, NANO 03 y NANO 05. Los tres polvos cuentan con diferentes proporciones de la alúmina B.E1, que tiene un tamaño de partícula inferior a 45 μm. En estas formulaciones no se ha empleado el polvo B.E2, con un tamaño de partícula de hasta 200 μm, ya que el objetivo es obtener tamaños de poro más bajos que en los soportes convencionales, manteniendo una alta porosidad.

En los polvos NANO 02 y NANO 03 se empleó también la alúmina B.E3, con un tamaño de partícula menor de 1 μm, con la intención de favorecer el control del tamaño de poro y la densificación. En el caso del polvo NANO 05, con el mayor contenido de polvo B.E1, se empleó SiO_2 coloidal en lugar de alúmina fina, también con el fin de aumentar la densificación a una misma temperatura. En los tres casos se adicionó también un 3% de boehmita para disminuir la temperatura de sinterización de los tres polvos.

Tabla 4-17. Composición de los tres polvos atomizados.

	NANO 02	NANO 03	NANO 05
Al_2O_3 B.E1 (%)	84,5	87	94,5
Al_2O_3 B.E3 (%)	12,5	10	-
SiO_2 (%)	-	-	2,5
Boehmita (%)	3	3	3

En primer lugar se caracterizó la morfología de los polvos atomizados. En la Figura 4-30 se muestran las micrografías del polvo NANO 02 y NANO 03 junto con las micrografías del polvo CEIT 05. En las micrografías del polvo NANO 02 se distinguen claramente los gránulos atomizados, con un tamaño de entre 70 y 260 μm, inferior al tamaño de gránulos del polvo CEIT05. Se observa también la presencia de partículas sueltas, lo cual indica que la atomización no fue tan buena con el polvo CEIT05. El polvo NANO 03, al igual que el polvo NANO 05, presentó una buena atomización, sin presencia de partículas sin atomizar, y con un tamaño de gránulos de entre 100 y 270 μm, similar al del polvo NANO 02.

La heterogeneidad del atomizado del polvo NANO 02 se debe a que la empresa encargada de la atomización, diferente a la encargada del atomizado de los polvos para el desarrollo de soportes convencionales, no empleó emulsionantes ni aglutinantes para preparar la suspensión a atomizar. Por tanto, no obtuvieron una suspensión homogénea y en suspensión por completo, por lo que parte del material no fluyó adecuadamente y no formó gránulos atomizados. En los polvos atomizados con polvo NANO 03 y NANO 05 el atomizado fue mucho mejor gracias al uso de estos agentes orgánicos.

También se analizó la sinterabilidad de los polvos, y para ello se prepararon compactos a una presión de 50 MPa con cada uno de los polvos y se realizaron ensayos de dilatometría hasta 1400ºC.

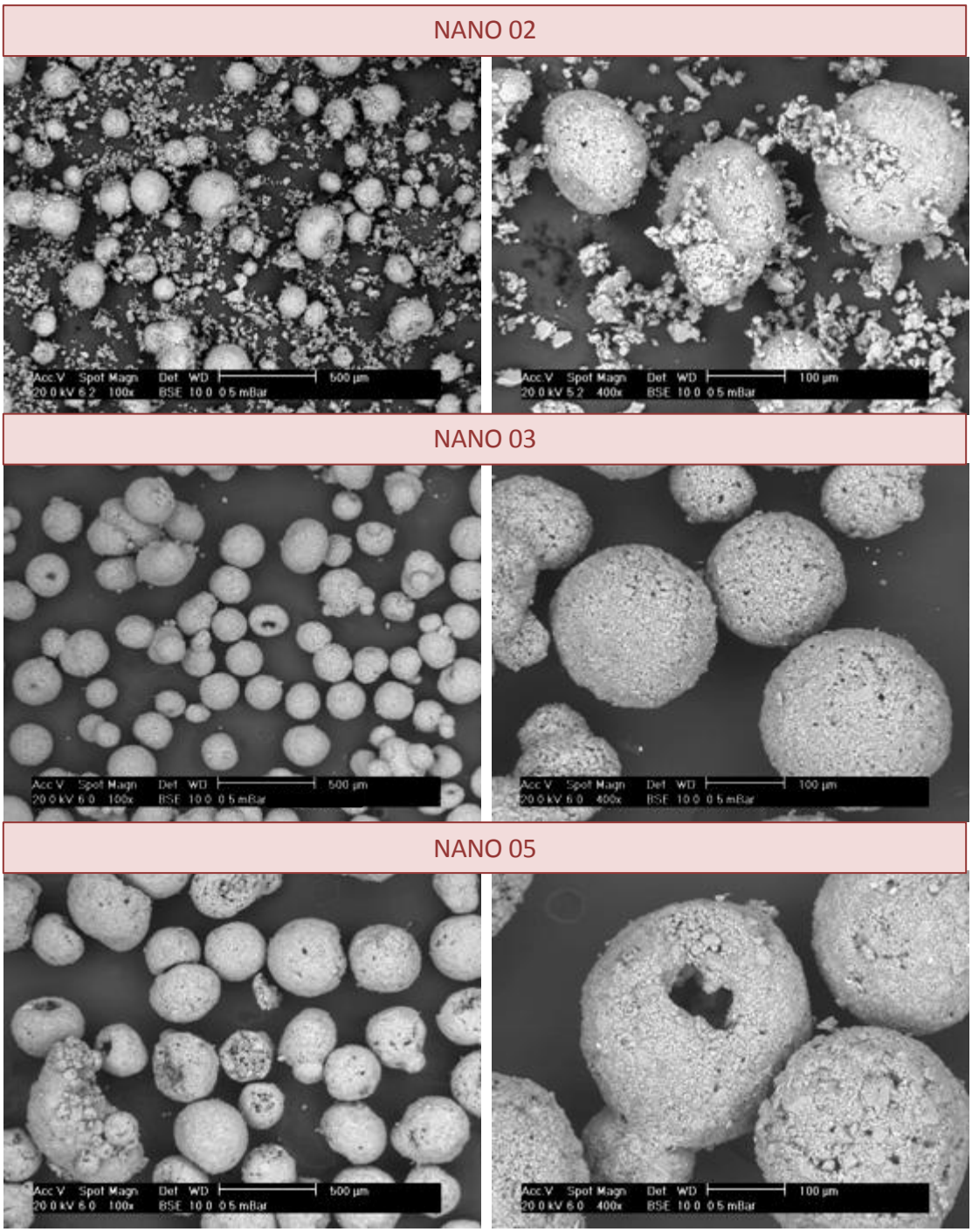


Figura 4-30. Micrografías de los polvos NANO 02, NANO 03 y CEIT 05.

En la Figura 4-31 se comparan las curvas de dilatometría de los polvos NANO 02, NANO 03 y NANO 05 con la obtenida con el polvo CEIT 05. Por un lado se observa que los tres polvos NANO comienzan a densificar a una temperatura inferior al polvo CEIT05, debido a que el tamaño medio de de partícula de la alúmina es menor en los polvos NANO que en el polvo CEIT 05. Por otro lado, si comparamos la densificación de los tres polvos NANO, observamos que el NANO 02 y NANO 05 comienzan a densificar a temperaturas de 1260 y 1230ºC respectivamente, mientras la densificación

del polvo NANO 03 comienza a una temperatura claramente inferior, 1135ºC. El polvo NANO 02, al tener un 2,5% más de alúmina fina, debería comenzar a densificar a una temperatura inferior que el polvo NANO 03, pero su mala atomización y homogeneización, tal y como se ha observado mediante SEM, puede ser el motivo por el cual no se ha conseguido el resultado deseado. En lo que respecta al polvo NANO 05, se observa que la adición de SiO_2 en este caso no proporciona un descenso acusado de la temperatura de densificación. La adición de un 10% de Al_2O_3 fina (B.E3) en cambio parece tener un gran efecto, ya que el polvo NANO 03 comienza a densificar 100ºC antes que el polvo NANO 05, que no tiene el polvo fino en su composición.

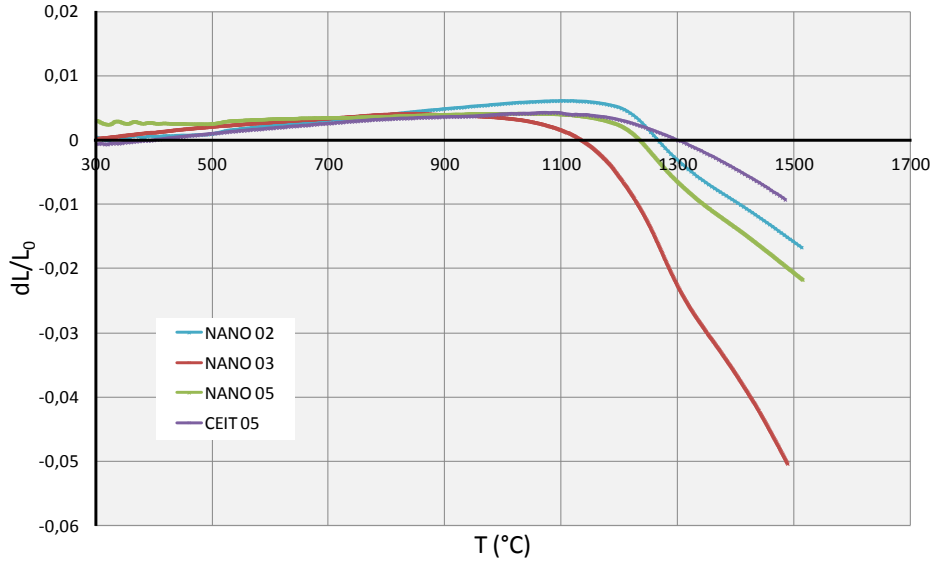


Figura 4-31. Curvas de dilatometría de los polvos NANO 02, NANO 03 y CEIT 05.

4.1.3.2 Extrusión

A la hora de preparar las pastas para extruir, se tomó como referencia la formulación empleada en el semi-escalado industrial de los soportes convencionales, con el polvo CEIT05. Por tanto, se añadieron un 3,5% de plastificante PE2, un 2% del lubricante LUE2 y también se adicionó un 1,25% del lubricante LUE3. Con el objetivo de conocer el porcentaje de H_2O total óptimo de las pastas, se prepararon 4 formulaciones diferentes y se extruyeron de manera industrial: amasadora y extrusora industriales. Para las extrusiones se empleó una boquilla de 19 canales y una velocidad de extrusión de 15 rpm. A continuación se analizó la presión de extrusión y el aspecto de los soportes extruidos. También se preparó una pasta con un 4% de plastificante PE2 para ver si podía favorecer la extrusión a menores presiones. Este estudio se realizó con el polvo NANO 02, ya que fue el polvo que se adquirió en primer lugar.

En la Tabla 4-18 se muestran las presiones de extrusión obtenidas con las 4 pastas. Como se puede observar, al aumentar el porcentaje de H_2O total la presión necesaria para extruir la pasta es menor, bajando desde los 17 bar hasta los 10 bar al aumentar el porcentaje de H_2O en tan solo un 0,6%. Por otro lado, si se comparan las pastas 2 y 4, que tienen un contenido de H_2O similar pero un 0,5% de plastificante PE2 más en el segundo caso, se ve que la presión de extrusión aumenta ligeramente al aumentar el porcentaje de plastificante; por tanto, aunque el aumento no es muy elevado, no proporciona ninguna mejoría.

En cambio, si se presta atención el aspecto macroscópico de los soportes en verde (Tabla 4-18) tras la extrusión, se puede determinar que una presión de extrusión menor no viene relacionada con una mayor calidad geométrica de las muestras. Las muestras con contenidos de H_2O mayores (10,4 y 10,7) son demasiado blandas, y se deforman fácilmente una vez fluyen a través de la boquilla. La pasta 1 en cambio, que tiene un 10,1% de H_2O y requirió la mayor presión de extrusión, es la que mejores resultados ha proporcionado. Los soportes mantienen una buena estabilidad geométrica y una consistencia suficiente para su manipulación. Además, aunque tal y como se ha comentado la presión de extrusión necesaria es mayor, sigue siendo muy baja respecto al límite de la extrusora (100 bar) y es totalmente viable.

Tabla 4-18. Formulación de las pastas preparadas con el polvo NANO 02 para el estudio del % de H2O y PE2 óptimos para la extrusión.

Pasta	%PE2	% H_2O total	Presión de extrusión (bar)	Aspecto macroscópico
1	3,5	10,1	17	Bueno
2	3,5	10,4	12	Muy blandos
3	3,5	10,7	10	Muy blandos
4	4,0	10,5	15	Muy seco (poca plasticidad)

En el caso de los soportes extruidos con la pasta 4, cuya presión de extrusión también fue algo mayor respecto a las pastas más blandas (2 y 3), éstos mostraron una buena estabilidad geométrica pero durante la extrusión se formaron pequeñas grietas tanto en las paredes exteriores como en el interior, debido a una menor plasticidad de la pasta. Das et al. [160] describe este mismo comportamiento durante su estudio de la extrusión de cordierita empleando también un derivado de celulosa para ello. Para un mismo contenido en agua, la presión de extrusión aumenta al incrementar el porcentaje de plastificante. Este resultado se debe a que el derivado de celulosa requiere una mayor cantidad de agua para obtener la misma viscosidad, cuando se eleva su cantidad. Por tanto, esta menor plasticidad puede deberse a la mayor absorción de una gran cantidad de agua por parte del

plastificante, creando una pasta más seca y con menor plasticidad a la hora de fluir a través de la boquilla.

Debido a este comportamiento del plastificante, se prepararon 4 pastas nuevas disminuyendo su contenido y variando el porcentaje de H_2O, con la intención de comprobar su efecto en la plasticidad y la consistencia de los soportes una vez extruidos, en verde. En la Tabla 4-19 se muestran las diferentes combinaciones de agua y plastificante, y el aspecto macroscópico de los soportes.

Tabla 4-19. Formulación de las pastas 5 a 8 y aspecto de los soportes extruidos.

Pasta	% PE2	% H_2O total	Aspecto macroscópico
5	3,0	9,8	Bueno
6	3,0	10,1	Bueno
7	3,0	10,5	Muy blando
8	2,5	10,1	No extruible

Por un lado se redujo el contenido de plastificante hasta el 3% y se modificó el porcentaje de agua entre 9,8 y 10,5% (pastas 5, 6 y 7). Al disminuir el porcentaje de plastificante, la cantidad de agua que absorbe de la pasta es menor, y por ello, disminuir ligeramente el contenido de agua (pasta 5) no afecta a la consistencia del soporte. Se observa también que manteniendo el mismo porcentaje de agua (pasta 6), un 10,1%, los soportes siguen también manteniendo una buena calidad geométrica y estructural. Al aumentar el contenido de agua en cambio (pasta 7), y teniendo en cuenta que con un 3% de plastificante la absorción de agua es menor, los extruidos son demasiado blandos y se deforman fácilmente, de manera aún más notable que con un 3,5% de plastificante y un 10,4% de agua (pasta 2), ya que en este último caso, al tener más plastificante la absorción de H_2O también era mayor.

Se trató de disminuir aún más el porcentaje de plastificante, hasta un 2,5%, y por ello se preparó la pasta 8, que contiene un 10,1% de H_2O. En la pasta preparada se observan aglomerados y es muy heterogénea. Aún así, se trató de extruir pero no fue posible, ya que la presión se elevaba demasiado.

Por tanto, y tras los ensayos realizados, se determinó que para preparar pastas con el polvo NANO 02 el contenido de plastificante PE2 debería ser de entre un 3 y un 3,5%, el del H_2O entre un 9,8 y un 10,1%, y un contenido de lubricante total del 3,25% combinando un 2% de LUE2 y un 1,25% de LUE3.

Tras el estudio con el polvo NANO 02, se prepararon también pastas cerámicas con los otros dos polvos, analizando la presión de extrusión. Finalmente, se seleccionaron para su caracterización los soportes extruidos a partir de las pastas formuladas en la Tabla 4-20.

Tabla 4-20. Formulación óptima de las pastas con los tres polvos NANO y su presión de extrusión.

Polvo	% PE2	% H_2O total	% LUE2	% LUE3	Presión de extrusión (bar)
NANO 02	3	10,1	2	1,25	13-14
NANO 03	3,5	10	2	1,25	10-11
NANO 05	3,5	12	2	1,25	-

4.1.3.3 Caracterización de los soportes para nanofiltración

Los soportes con los tres polvos NANO extruidos se sinterizaron a 1480ºC siguiendo el mismo ciclo de sinterización empleado para los soportes convenionales, incluyendo una etapa de debinding hasta 800ºC a una menor velocidad de sinterización.

Los soportes se caracterizaron mediante porosimetría de Hg, medidas de densidad en H_2O por el método de Arquímedes y ensayos de resistencia a la flexión. En la Tabla 4-21 se muestran los resultados obtenidos, y se comparan con las características de los soportes CEIT 05.

Tabla 4-21. Porosidad y resistencia mecánica de los soportes con polvos NANO sinterizados a 1480ºC y el soporte CEIT 05 para membranas de microfiltración.

Polvo	Tamaño de poro medio (μm)	Porosidad (%)	MOR (MPa)
NANO 02	2,6	31 ± 2	20 ± 2
NANO 03	1,9	31 ± 1	33 ± 13
NANO 05	4,0	36 ± 1	52 ± 5
CEIT 05	8,0	32 ± 1	44 ± 4

En primer lugar, si se comparan las características de los soportes NANO con los del soporte desarrollado con el polvo CEIT 05, se observa que el tamaño de poro es inferior en el caso de los NANO debido al menor tamaño de partícula del polvo empleado, y que se encuentran dentro del objetivo marcado para estos soportes, que se definió entre 2 y 4 μm.

Comparando en primer lugar los soportes NANO 02 y 03, se observa que el soporte extruido con el polvo NANO 02 presenta un tamaño medio de poro de 2,6 μm, y de 1,9 μm en el soporte con polvo NANO 03. Debido al mayor contenido de alúmina de tamaño de partícula fino (12,5% en NANO 02 frente a 10% en NANO 03), cabía esperar un tamaño de poro más fino en los soportes con NANO 02. Pero tal y como se ha comentado anteriormente, la mala atomización del polvo NANO 02 ha evitado una buena homogeneización de las partículas de Al_2O_3 de diferente granulometría, evitando el efecto

deseado, tanto en la densificación como en el tamaño de poro obtenido. En la Figura 4-32 se observa que la distribución del tamaño de poro de estos dos soportes es muy ancha, especialmente en el caso del soporte NANO 02. Esta amplia distribución representa una alta heterogeneidad de la porosidad.

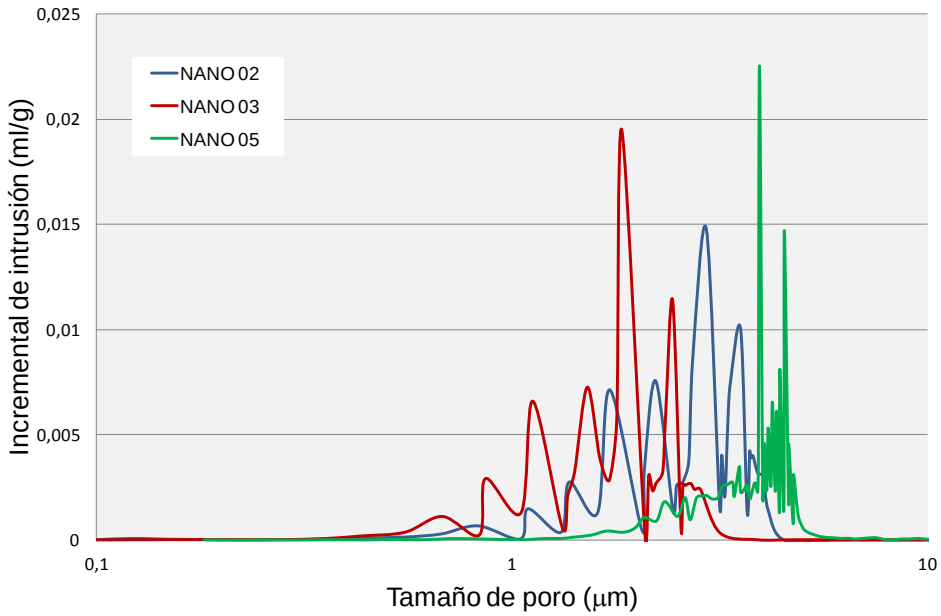
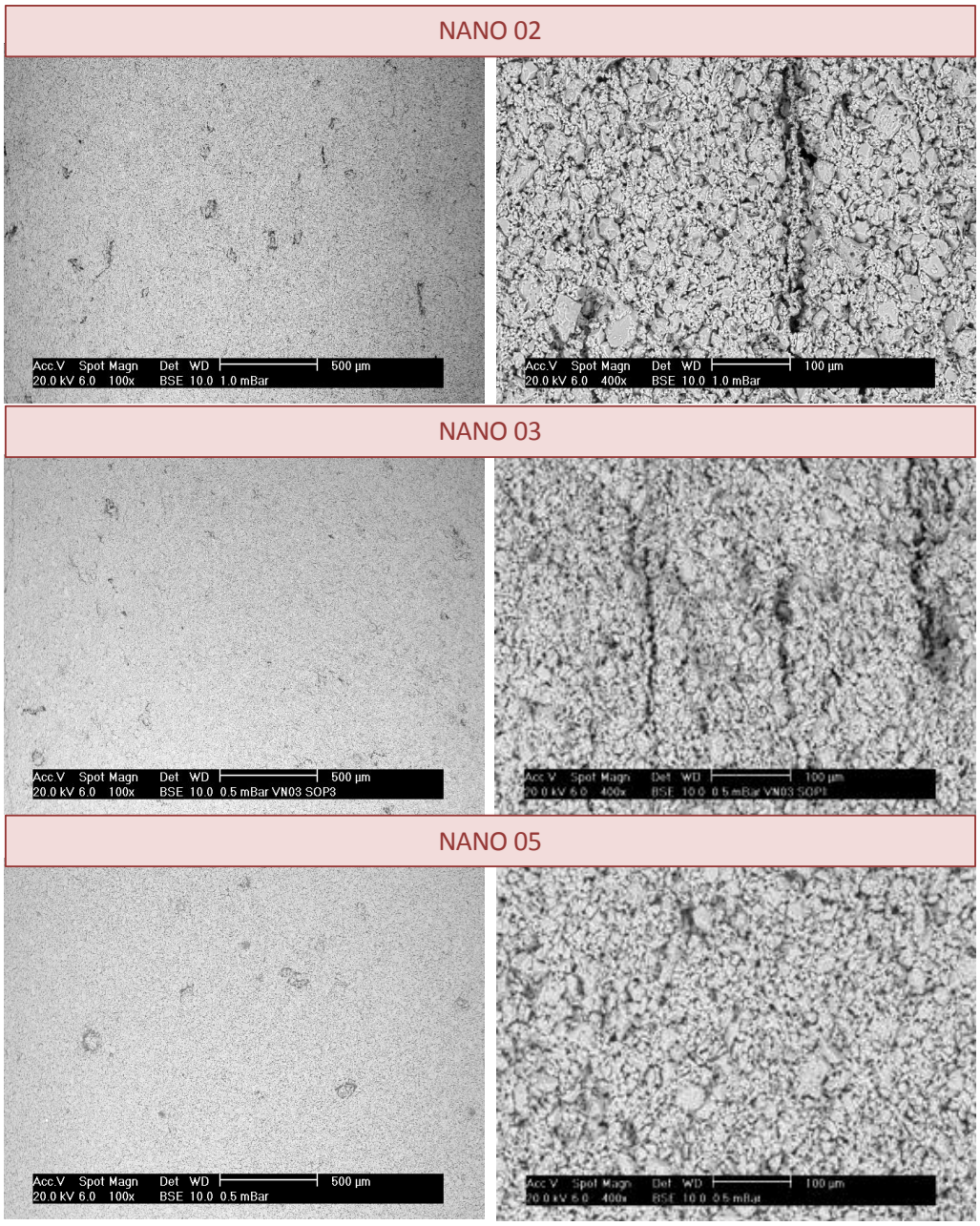


Figura 4-32. Distribución del tamaño de poro de los soportes NANO 02, NANO 03 y NANO 05.

Otra muestra de esa mala homogeneización del polvo NANO 02 es la baja resistencia mecánica obtenida, que solo alcanzó los 20 MPa tras los ensayos de resistencia a la flexión. Con el polvo NANO 03 la resistencia mecánica fue mayor, de 33 MPa, pero la gran dispersión de las medidas mostró también una baja homogeneidad de los soportes.

El tamaño de poro medio de los soportes extruidos con el polvo NANO 05 fue la más gruesa, de 4 micras, y que comparada con los polvos NANO 02 y NANO 03 presentó una distribución del tamaño de poro más estrecha. Esto se debe a que este polvo no presenta en su composición la Al_2O_3 fina, y por tanto, es más homogéneo. El porcentaje de porosidad de este soporte es un 5% superior al de los otros dos, debido también probablemente al empleo de un único polvo de alúmina y su menor densificación, en comparación con el polvo NANO 03. A pesar de ello, la resistencia mecánica de los soportes fue muy elevada, con un valor medio de MOR de 52 MPa y una baja dispersión de valores, lo que indica que se ha obtenido una buena homogeneización del material. Su resistenica mecánica es incluso superior a la de los soportes CEIT 05, debido principalmente a su menor tamaño de poro, a pesar de contar con un 4% más de porosidad. Esta alta resistencia puede estar influenciada también por la presencia de SiO_2 presente en su composición, que favorece la unión y cohesión de las partículas de Al_2O_3.

Por último, se realizó la caracterización microestructural de los soportes. En la Figura 4-33 se muestran las micrografías de los 3 soportes, donde se puede observar a bajos aumentos (izquierda) el aspecto superficial del interior de los canales, y a mayores aumentos (derecha) el aspecto de la superficie de fractura.



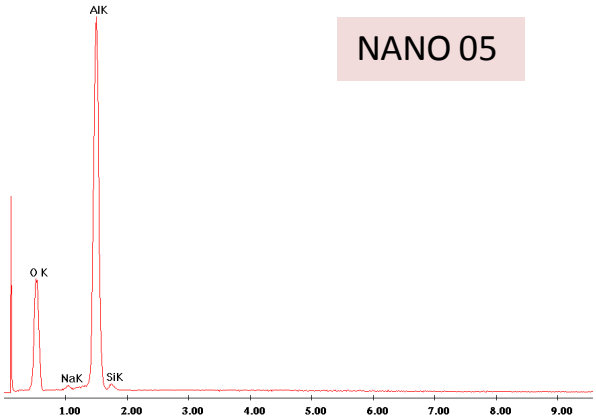


Figura 4-33. Aspecto microscópico y análisis EDS de los soportes NANO 02, NANO 03 y NANO 05.

En el caso del soporte NANO 02 se observan grandes defectos en toda la superficie del canal, con aspecto de agujeros, generando una superficie heterogenea y de gran rugosidad. En el análisis de su fractura se comprobó que estos defectos parten de la presencia de aglomerados de partículas de tamaño fino, que dejan a su alrededor grandes espacios debido a su diferente contracción. Lo mismo se observa en los soportes con polvo NANO 03, si bien estos defectos son de menor tamaño, y dan lugar a una superficie menos heterogénea. Estos defectos parecen ser los causantes de su baja resistencia mecánica, a pesar de tener un porcentaje de porosidad relativamente bajo, y que actúan como puntos debíles.

En el soporte NANO 05 en cambio, la homogeneidad de la superficie es mayor y aunque también se observan defectos su presencia es mucho menor. Además, en la fractura de los soportes no se observan defectos, como agujeros o grietas, por lo que los defectos que se puedan encontrar son únicamente superficiales, y por eso su resistencia mecánica (MOR) es mucho más elevada. Finalmente, se realizó un análisis EDS del soporte para comporbar la presencia de Si en la composición del soporte, y se detectó un 1,4% de Si.

4.1.3.4 Conclusiones

Tras la caracterización de los soportes de nanofiltración desarrollados, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Para que la adición de polvo de alúmina fina sea efectiva para la densificación y obtención de una distribución de tamaño de poro estrecha, es importante la calidad del polvo atomizado. Además una mala homogeneidad provoca defectos en los soportes extruidos, que se reflejan en una pérdida de la resistencia mecánica (MOR).

❖ La sustitución del polvo de alúmina fina por SiO_2 coloidal supone un mayor tamaño de poro del soporte, hasta las 4 μm (adecuado para la aplicación de capas nano), pero con una distribución de tamaño más estrecha. Aunque la SiO_2 no promueve una mayor densificación, sí consigue una mayor unión entre las partículas aumentando de forma significativa su resistencia mecánica.

4.2 DESARROLLO DE MEMBRANAS CERÁMICAS PARA MF

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, así como su discusión, del estudio del procesamiento y la caracterización de las diferentes suspensiones coloidales y de las capas que dan lugar tras su deposición sobre los soportes comerciales y propios. Estas capas, son la membrana propiamente dicha, y deben cumplir ciertos requisitos. Por un lado, deben presentar un tamaño de poro y un porcentaje de porosidad adecuados para la microfiltración. Es decir, el tamaño de poro debe encontrarse entre 0,1 y 1 μm, y el porcentaje de porosidad debe ser lo más elevado posible, para conseguir una alta permeabilidad. Por otro lado, las capas deben mostrar una alta calidad, evitando defectos como agujeros o grietas que pueden disminuir la capacidad selectiva de la membrana. Además, la capa debe estar bien adherida al soporte o la capa precedente, y el espesor también debe ser lo más fino posible, siempre teniendo en cuenta que debe cubrir por completo el sustrato sobre el cual se está depositando. Por ello se decidió que el espesor mínimo de las capas debe partir de 10 μm.

Se desarrollaron suspensiones coloidales empleando diferentes polvos de Al_2O_3 y TiO_2, así como aditivos orgánicos que permitan mantener el polvo en suspensión. En primer lugar se caracterizaron los diferentes polvos para conocer su granulometría y morfología, así como la fase cristalina en el caso de los polvos de TiO_2. A continuación, se prepararon diferentes suspensiones coloidales con estos polvos y se estudió su estabilidad mediante ensayos de decantación, medidas de Potecial Z y medidas de tamaño de partícula. Para obtener las suspensiones más estables se estudió la influencia del uso de diferentes aditivos orgánicos y diferentes concentraciones. También se analizó su influencia en la viscosidad de las suspensiones.

Una vez seleccionadas las mejores suspensiones, mediante el estudio de membranas no soportadas se determinó el ciclo de sinterización para cada una de ellas, en función del polvo que contenían. Para ello se realizaron ensayos de dilatometría de los polvos cerámicos, con el fin de conocer su sinterabilidad y determinar la temperatura mínima de cocción. La temperatura de eliminación de los aditivos orgánicos también fue analizada mediante termogravimetría, para poder definir adecuadamente la etapa de debinding. Y por último, se prepararon muestras mediante slip casting para poder determinar las características de las capas resultantes de estas suspensiones. Se sinterizaron a diferentes temperaturas, partiendo de las temperaturas determinadas mediante

dilatometría, y se caracterizó su tamaño de poro y su porcentaje de porosidad. De este modo, se determinó la temperatura de sinterización óptima para cada polvo y suspensión.

La prepraración de membranas soportadas mediante la deposición de estas suspensiones se realizó inicialmente sobre soportes comerciales. Primero sobre soportes con geometría monocanal, donde se estudió el efecto del contenido de polvo de la suspensión en el espesor y calidad de las capas, y la influencia de los parámetros de aplicación: velocidad de inmersión y extracción de los soportes en la suspensión, tiempo de mantenimiento de inmersión o temperatura de secado. Para ello se analizaron las capas mediante microscopía electrónica de barrido, analizando tanto su superficie en el corte longitudinal de la membrana, como el espesor de las capas en el corte transversal de éstas. Tras este estudio inicial, la aplicación se realizó sobre soportes multicanal de 25 mm de diámetro exterior y 19 canales interiores. Se analizaron nuevas vías de aplicación y su efecto en las capas. También se estudió el efecto geométrico de los soportes en la calidad y espesor de las capas depositadas.

Finalmente, una vez desarrolladas las capas de microfiltración sobre los soportes comerciales, se llevó a cabo el semi escalado industrial, donde las capas fueron aplicadas sobre soportes propios, y las membranas completas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, porosimetría de mercurio, ensayos de permeabilidad, resistencia a la corrosión y ensayos de contralavado.

4.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Para la aplicación de las capas de microfiltración se estudiaron 5 polvos de alúmina de 2 suministradores diferentes y 2 polvos de titania de dos suministradores también. Estos polvos se emplearon para preparar suspensiones cerámicas que posteriormente fueron aplicadas sobre el soporte o sobre capas intermedias, formando una membrana con un tamaño de poro concreto. El tamaño de poro de las capas depositadas depende principalmente del tamaño de partícula del polvo de partida. Es por ello que se adquirieron polvos con diferentes granulometrías, con el fin de desarrollar membranas con diferentes tamaños de poro.

En la Tabla 4-22 se muestran las características de los polvos estudiados proporcionadas por el suministrador: material, tamaño medio de partícula, BET y pureza.

Los suministradores de los polvos de alúmina se han identificado como “A” y “B”. Del primero de ellos se han adquirido 3 polvos con tres granulometrías diferentes, con el objeto de obtener membranas con 3 tamaños de poro diferentes, de 0,4, 1,4 y 2,4 micras, y un área superficial mayor a medida que disminuye el tamaño de partícula. Del suministrador “B” se adquirieron 2 polvos, con tamaños de partícula muy similares a los de los polvos más fino y más grueso del suministrador “A” y el área superficial de estos polvos es también muy similar. Por tanto, podríamos decir que partimos con 5 polvos de alúmina que pueden dar lugar a tres tamaños de poro diferentes.

En el caso de los polvos de titania la búsqueda de material fue más compleja, especialmente para obtener un polvo con un tamaño de partícula medio superior a 1 micra. El polvo más fino, con un tamaño de partícula medio de 0,2 micras se adquirió de un suministrador diferente.

Tabla 4-22. Características de los polvos de alúmina y titania proporcionados por el suministrador.

Polvo	Material	Tamaño medio de partícula (μm)	BET (m^2/g)	Pureza (%)
A.M1	Al_2O_3	0,4	7,9	99,8
A.M2		1,4	2,6	99,7
A.M3		2,4	1,8	99,7
B.M1	Al_2O_3	0,5	7-9	99,7
B.M3		2,0	1,2-1,8	99,7
T.M1	TiO_2	0,2	-	99,5
T.M2		1-3	-	99,3

Todos los polvos se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FEG-SEM). En la Figura 4-34 se muestran las micrografías de los polvos de alúmina adquiridos al suministrador “A”, y en la Figura 4-35 los dos polvos del suministrador “B”.

En las micrografías se observa claramente la diferencia en la granulometría de los polvos de ambos suminstradores. Los polvos “A” muestran una morfología algo angular, y en los polvos más gruesos se observan partículas de gran tamaño con aristas pronunciadas. Por otro lado, también se observa una fracción de partículas con un tamaño muy inferior al diámetro de partícula medio proporcionado por el suminstrador, lo cual indica que estos polvos presentan una distribución ancha del tamaño de partícula.

En cuanto a los polvos del suministrador “B”, el polvo B.M1 presenta una morfología muy similar a la del polvo A.M1. En la Figura 4-36 se muestran en mayor detalle los dos polvos, donde se observa que el polvo B.M1 presenta una distribución más ancha del tamaño de partícula que el polvo A.M1, ya que consta de partículas de hasta 1,5 μm y también una fracción de polvo muy fina.

El polvo B.M3 esta formado por partículas menos angulares y más equiaxicas, aunque presenta también partículas finas con un tamaño de partícula muy inferior a las 2 micras proporcionadas por el suministrador como tamaño de partícula medio.

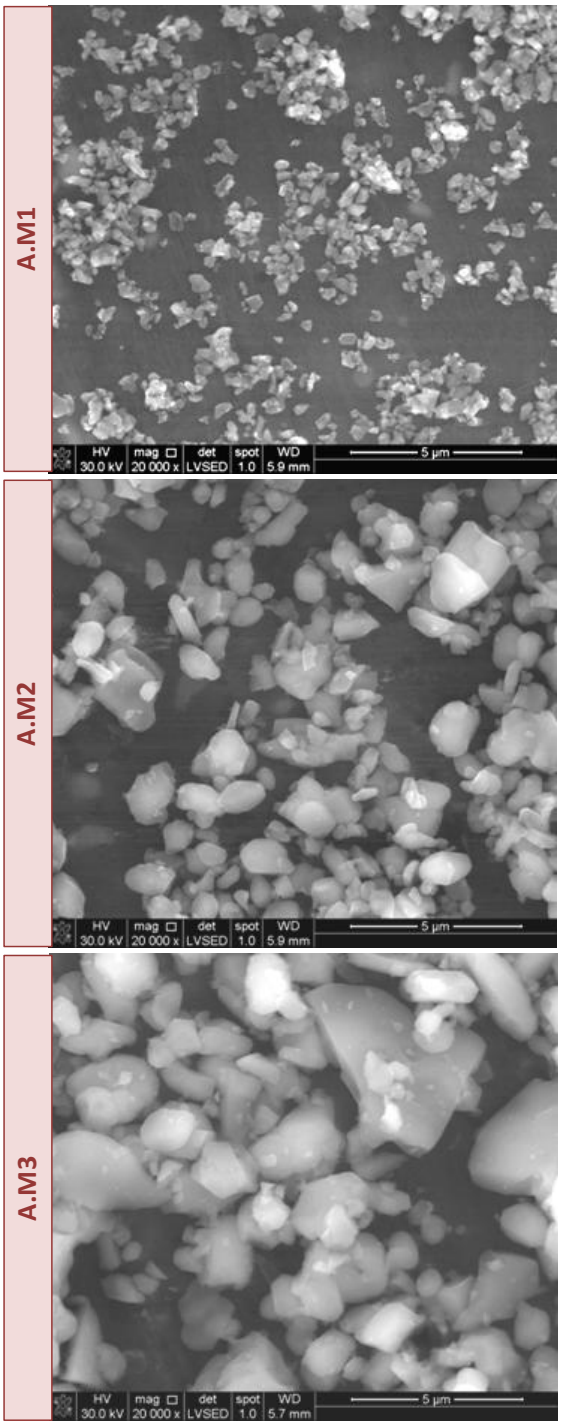


Figura 4-34. Micrografías de los polvos de alúmina del suminstrador "A": A.M1, A.M2 y A.M3.

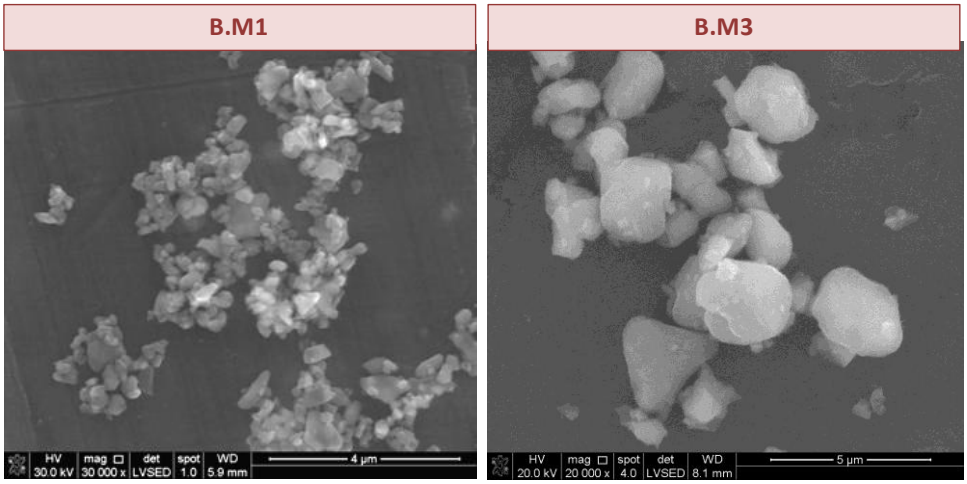


Figura 4-35. Micrografías de los polvos de alúmina del suminstrador "B": B.M1 y B.M3.

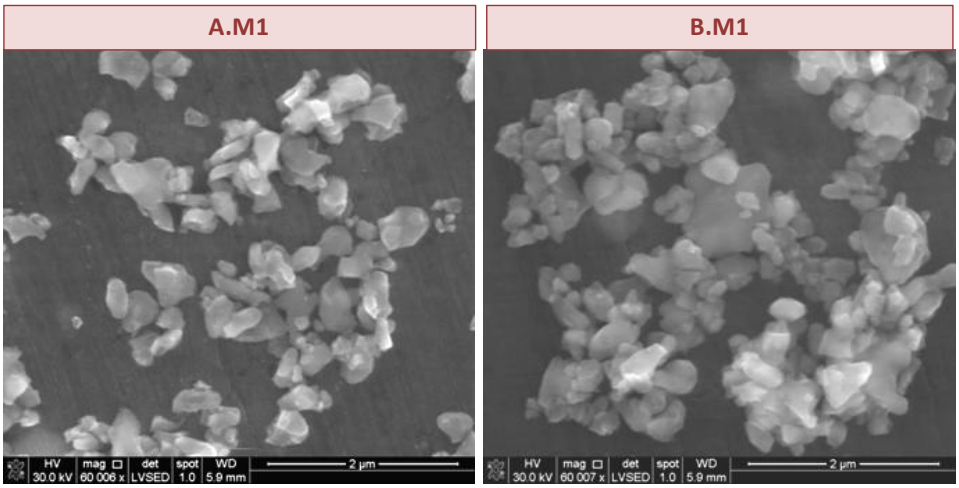


Figura 4-36. Micrografías en mayor detalle de los polvos A.M1 y B.M1.

En la Figura 4-37 se presentan las micrografías de los dos polvos de titania, donde se observa claramente la diferencia en el tamaño de partícula de ambos polvos. El polvo más fino, T.M1, está formado por partículas equiáxicas con una alta homogeneidad, donde no se observan fracciones de partículas de gran tamaño, por lo que cabe esperar que tras su sinterizacion de lugar a una distribución estrecha del tamaño de poro. En cuanto al polvo T.M2, el más grueso, se observa que no está formado por partículas individuales con un tamaño de entre 1 y 3 micras, sino por aglomerados compuestos por partículas de titania con un tamaño nanométrico, siendo estos aglomerados los que tienen un tamaño inferior a las 3 μm. En comparación con los polvos de alúmina, en este caso también se observa una distribución de tamaño de partícula más homogénea, sin fracciones muy gruesas o muy finas de polvo.

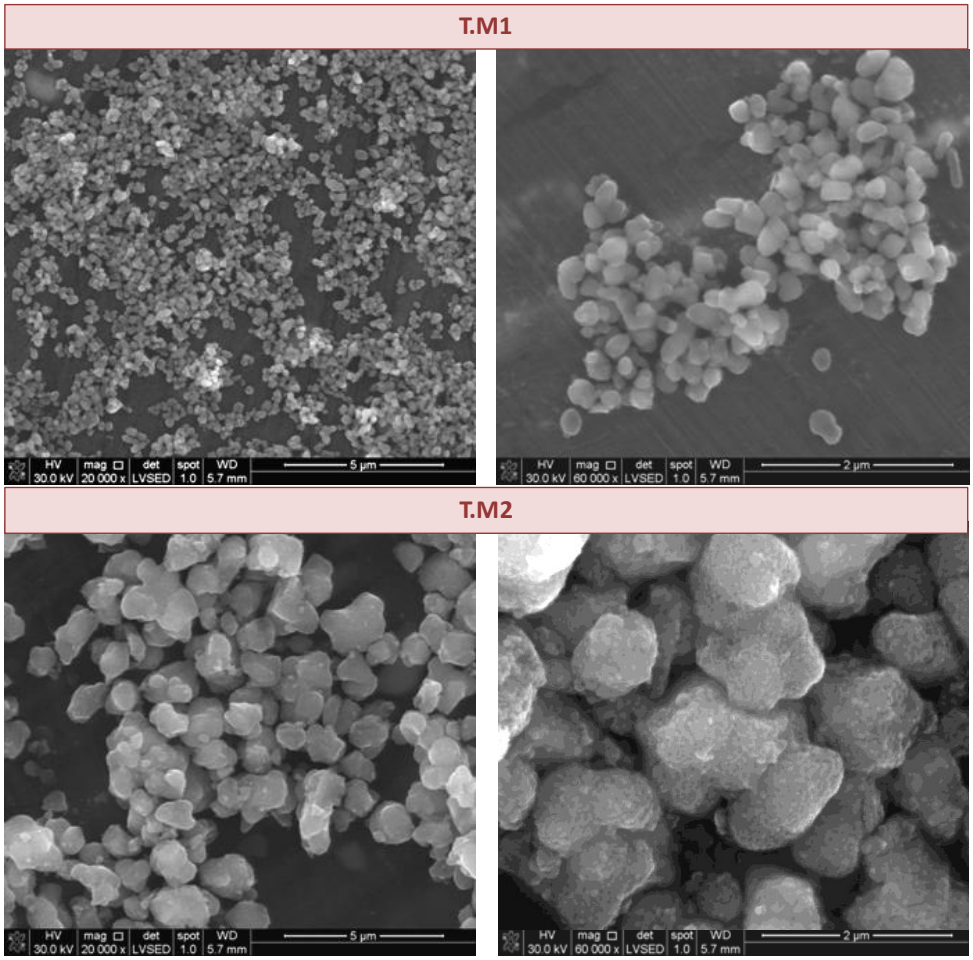


Figura 4-37. Micrografías de los polvos de titania empleados para las capas de microfiltración: T.M1 y T.M2.

Para verificar la estructura cristalina de los polvos de titania, se realizaron ensayos de difractometría de Rayos X. En la Figura 4-38 se muestran los difractogramas obtenidos, donde se constata que los polvos de titania presentan estructuras cristalinas diferentes.

Se observa que el difractograma de RX del polvo T.M1 presenta picos de difracción asociados a la fase rutilo, mientras el polvo T.M2 presenta picos asociados a la fase anatasa. A pesar de presentar ambas una estructura cristalina tetragonal, y el grado de simetría sea igual para ambas, no hay ninguna relación entre los ángulos interfaciales de ambos, excepto en la zona del prisma. La fase rutilo es estable, mientras que la fase anatasa es metaestable y transforma a rutilo irreversiblemente por calentamiento. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Se ha reportado que la transición ocurre entre 400 y 1000 ºC, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas, desviaciones de la estequiometría, área superficial, tamaño de partícula, etc.[161]. Por tanto será importante definir la temperatura a la cual se da la transformación del polvo T.M2 y determinar si este cambio de fase

cristalina influye en la morfología de las partículas, y por consiguiente, en su porosidad y tamaño de poro.

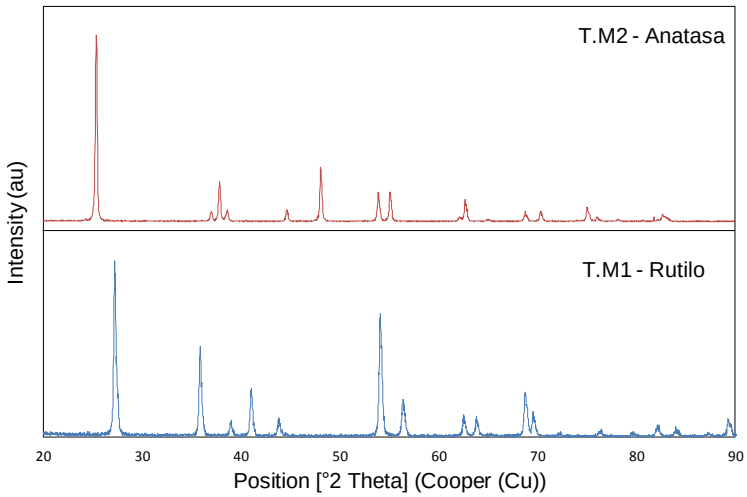


Figura 4-38. Difractogramas de Rayos X de los polvos de TiO2 T.M1 y T.M2.

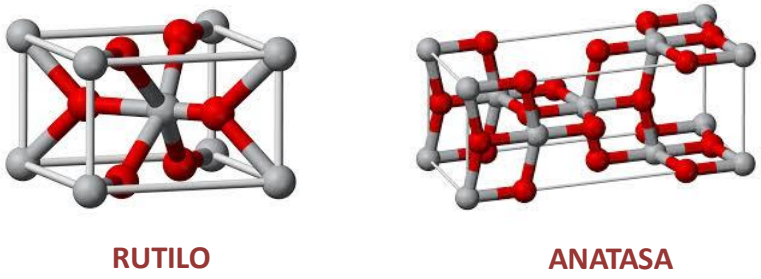


Figura 4-39. Estructura cristalina de las fases Rutilo y Anatasa.

4.2.2 SUSPENSIONES COLOIDALES

Para poder aplicar capas que contengan los polvos cerámicos seleccionados, se prepararon suspensiones coloidales en base acuosa empleando diferentes aditivos orgánicos y en diferentes concentraciones. Tras un estudio previo de diferentes dispersantes y ligantes, en la siguiente tabla se detalla la composición del dispersante y de los ligantes seleccionados para el estudio de las suspensiones coloidales, así como el código designado para su identificación.

Tabla 4-23. Dispersante y ligantes empleados en la preparación de suspensiones coloidales cerámicas.

Función	Identificación	Estado	Composición
Dispersante	DM	Disolución (65%)	Preparación de ácidos carboxílicos
Ligante	LM1	Polvo	Carboximetilcelulosa sódica
	LM2	Disolución (25%)	PVA
	LM3	Disolución (60%)	Dispersión de polímeros acuosos
	LM4	Polvo	Éter de celulosa
	LM5	Polvo	Derivado de celulosa

Por un lado se ha empleado un dispersante consistente en una preparación acuosa de ácidos carboxílicos (65% de concentración), identificado como DM, el cual facilita la dispersión de las partículas cerámicas en el líquido que contiene la suspensión. Por otro lado, se estudió el uso de diferentes ligantes para conferir a las suspensiones estabilidad, evitando la decantación de las partículas cerámicas gracias a su efecto estérico. Los ligantes se adquirieron principalmente a un mismo fabricante, y se identificaron como LM1, LM2, LM3 y LM5. El primero y el último, que se encuentran en forma de polvo, están compuestos por derivados de celulosa. LM2 es una disolución de PVA al 25%, y del ligante LM3 se conoce que es una dispersión de polímeros acuosos con una concentración del 60%. El ligante LM4, de un fabricante diferente, consiste también en un derivado de celulosa.

4.2.2.1 Estabilidad de las suspensiones coloidales

Los polvos seleccionados para las capas de microfiltración se depositaron sobre los soportes o las capas intemedias mediante suspensiones coloidales que contienen estos polvos. Para preprar estas suspensiones se emplearon dispersantes y diferentes ligantes, y se analizó su estabilidad con el fin de asegurar que la concentración de las suspensiones se mantiene constante durante el proceso de deposición.

Para determinar la formulación óptima de las suspensiones se realizaron ensayos de decantación y de potencial Z y medidas de tamaño de partícula. En primer lugar se determinó el porcentaje de dispersante óptimo mediante ensayos de potencial Z, y se estudió su comportamiento a diferentes pH-s. A continuación, se añadieron diferentes ligantes en diferente concentración y se estudió también su influencia en el potencial Z y en el tamaño de partícula. También se realizaron ensayos de decantación, analizando la evolución del plvo decantado en el tiempo.

Como ya se ha explicado en anteriores capítulos, el Potencial Z es una medida de la estabilidad de las suspensiones coloidales e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en una partícula y desestabilizarla. Con el fin de aumentar la barrera energética entre los coloides para que no se produzca la aglomeración, es posible alterar el entorno de las partículas mediante cambios en el pH. Mediante este estudio se ha tratado de determinar en qué condiciones de pH y con qué porcentaje de dispersante y tipo y porcentaje de ligantes podemos obtener una suspensión estable, con valores de potencial superiores a 30 mV, en su valor absoluto.

En cuanto al tamaño de partícula, éste se estudió con el objeto de analizar la estabilidad de las suspensiones mediante la dispersión de las partículas. De este modo, cuanto menor sea el tamaño de partículas, más disperso y menos aglomerado estará el polvo en la suspensión. Para poder llevar a cabo los ensayos y evitar la opacidad de la suspensión, que impide que el láser atraviese la suspensión, se diluyeron todas las suspensiones hasta una concentración del 0,1%.

En primer lugar se realizaron los ensayos preparando suspensiones solamente con el polvo y con el dispersante, variando el porcentaje de este último entre un 0 y un 1%, con un intervalo del 0,2%. Una vez seleccionados los porcentajes idóneos, se analizaron de nuevo el potencial Z y el tamaño de partícula, pero en este caso añadiendo los diferentes ligantes.

Los ensayos de potencial Z y tamaño de partícula se realizaron con todos los polvos, pero los resultados no pueden darse por buenos con los polvos A.M2, A.M3 y B.M3, debido al alto grado de sedimentación medido por el equipo durante el ensayo. Esta alta sedimentación viene dada en primer lugar por el grueso tamaño de partícula del polvo, y por otro lado, por los problemas que tenemos para lograr su estabilización. Por tanto, para estos 3 polvos solo se mostrarán los resultados correspondientes a los ensayos de decantación.

Para realizar los ensayos de decantación, tras el mezclado de las suspensiones en la túrbula a 100 rpm durante dos horas, éstas se vertieron en tubos de ensayos y se analizó la evolución de la decantación del polvo midiendo la altura de la capa clarificada formada en la parte superior.

A continuación se presentan los resultados obtenidos tanto para las suspensiones con polvo de Al_2O_3 como para las suspensiones con TiO_2.

4.2.2.1.1 Suspensiones con Al_2O_3

En primer lugar se diseñaron suspensiones con un 20% en sólidos y el ligante LM1 para obtener una primera aproximación sobre el comportamiento de los polvos de Al_2O_3 frente a la decantación. En todos los casos se añadió un 2% de ligante LM1 y un 0,5% del dispersante DM, ambos respecto al polvo de la suspensión.

En la Figura 4-40 se muestran las curvas que representan el porcentaje de suspensión decantada frente al tiempo de ensayo, para todos los polvos de alúmina con la formulación citada.

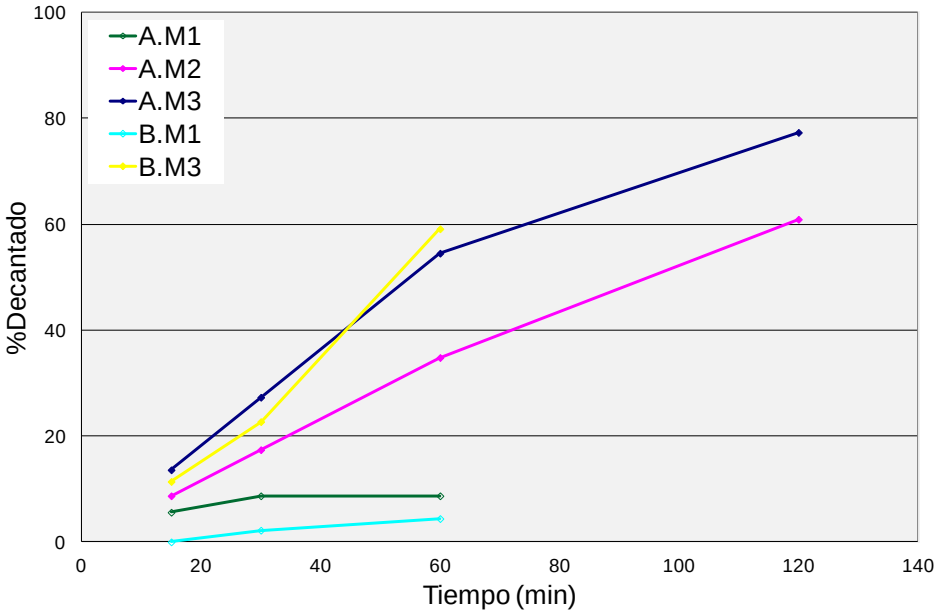


Figura 4-40. Porcentaje de decantación de las suspensiones con los diferentes polvos de alúmina en función del tiempo.

Como se puede observar en la gráfica, el comportamiento de los polvos es diferente para una misma composición, comprobándose el efecto del tamaño de partícula. Las suspensiones que contienen los polvos de tamaño de partícula más finos, A.M1 y B.M1, dan lugar a suspensiones más estables, observándose una decantación menor al 10% una vez transcurridos los primeros 60 minutos. En cambio las suspensiones que contienen los polvos más gruesos, A.M3 y B.M3, decantan en un periodo de tiempo mucho más corto. Transcurridos 60 minutos, el porcentaje de decantación alcanza casi el 60% en ambos casos, y tras 120 minutos el polvo A.M3 sobrepasa el 70% decantado. La tendencia intermedia se observa para el polvo A.M2, que tiene un tamaño de partícula medio y tras 60 minutos de ensayo muestra un porcentaje de decantación del 35%, y alcanza el 60% tras 120 minutos.

Este primer ensayo parece destacar que la estabilidad de las suspensiones se alcanza con mayor facilidad cuanto más fino sea el polvo que se quiera mantener en suspensión. Los polvos más gruesos, debido a su mayor peso tienden a decantar con mayor facilidad, por lo que será necesario encontrar el ligante que junto al dispersante consiga estabilizarlo.

Debido al diferente comportamiento de las suspensiones en función del polvo empleado, se decidió realizar el estudio de la estabilidad de manera independiente para cada uno de ellos.

- Al_20_3 A.M1

Este polvo del suministrador "A" posee un tamaño de partícula de 0,4 μm, siendo el polvo de Al_2O_3 más fino estudiado.

Potencial Z y tamaño de partícula

En la Figura 4-41 (a) y (b) se muestran las curvas de Potencial Z y de tamaño de partícula del polvo con distintas concentraciones de dispersante DM. En primer lugar, si analizamos la disolución que cuenta únicamente con el polvo, es decir, con un 0% de dispersante, observamos que al pH de la disolución, 9, ésta es estable, ya que su potencial Z se encuentra a un valor superior a 30 mV en su valor absoluto. A medida que aumenta el pH su valor aumenta, lo que indica que la estabilidad de la disolución también aumenta. A pH-s más ácidos en cambio su estabilidad empeora, encontrando su punto isoeléctrico a pH 7 aproximadamente. Atendiendo a su tamaño de partícula, en el pH de la disolución se ha medido un tamaño de 0,6 μm, un valor superior al proporcionado por el suministrador. Esto indica que el polvo en estas condiciones se encuentra aglomerado.

Si se analiza el efecto de la adición del dispersante, se observa que favorece la estabilidad de las suspensiones, ya que el potencial Z se desplaza a valores más negativos y el punto isoeléctrico a valores más ácidos. Al aumentar este pH la estabilidad va mejorando obteniendo su mejor valor de Potencial Z a pH 12. La mejora en la estabilidad de las suspensiones es más notable a partir de valores de 0,6% de dispersante.

En las curvas de tamaño de partícula en cambio, vemos que a partir de un 0,4% de dipersante, el tamaño de partícula no varía y que es estable a partir de pH 8, teniendo un valor en torno a los 350 nanómetros. Teniendo en cuenta que el valor de tamaño de partícula del polvo dado por el suministrador es de 0,4 micras, se puede deducir que las partículas están completamente dispersadas y que no presentan aglomerados, es decir, que se ha alcanzado el porcentaje de dispersante necesario para alcanzar su saturación de adsorción. A valores de pH inferiores a 8 el tamaño de partícula aumenta drásticamente, debido a una mala dispersión de las partículas, las cuales forman aglomerados de gran tamaño alcanzando incluso las 2 micras.

Por tanto, a pH 9, aunque el valor de potencial Z aumenta a medida que aumentamos el contenido de dispersante, la máxima dispersión de las partículas se obtiene añadiendo entre un 0,4% y un 0,6%, alcanzando así el valor mínimo de tamaño de partícula.

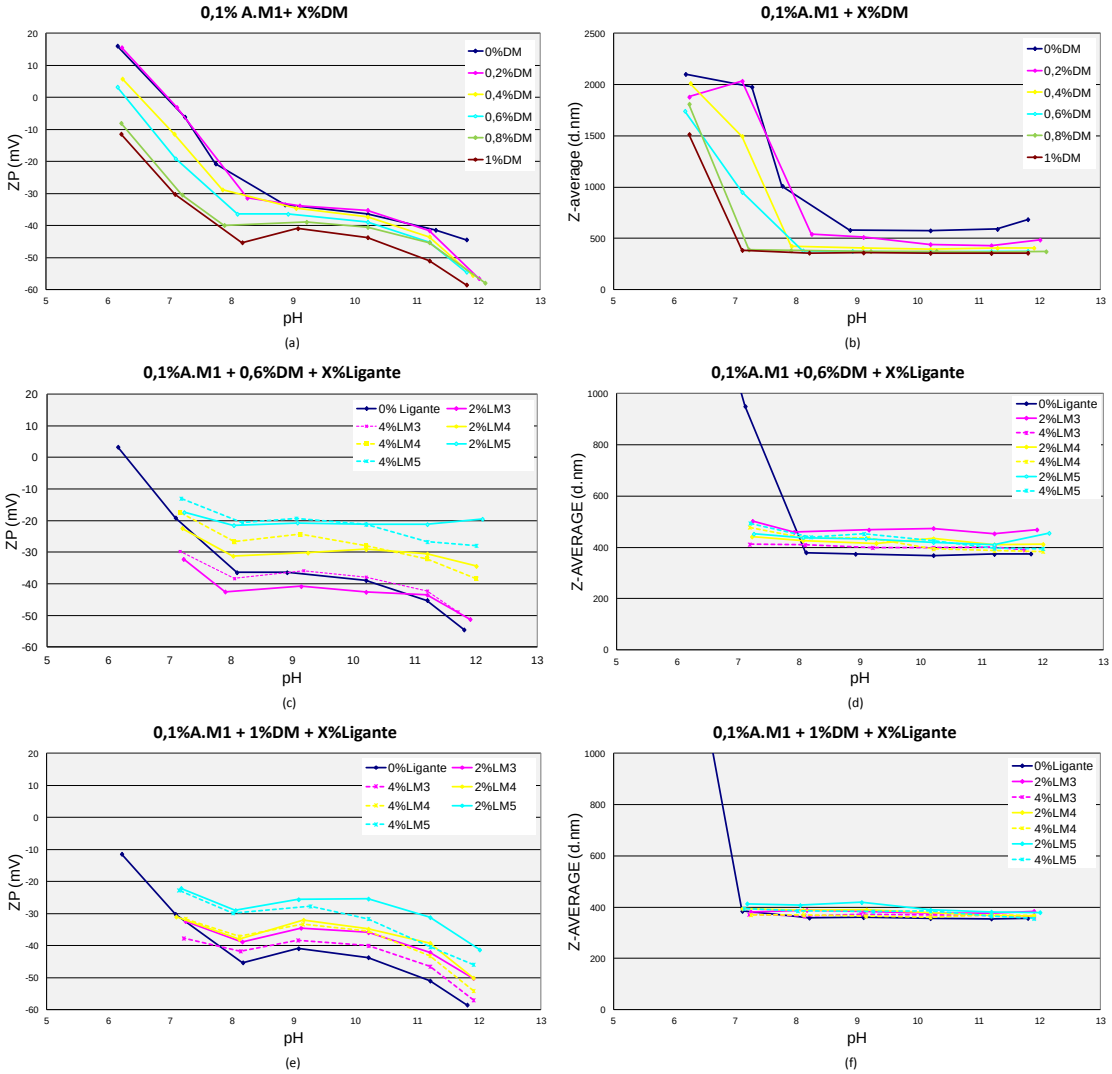


Figura 4-41. Curvas de potencial Z y tamaño de partícula de suspensiones con el polvo A.M1 con diferentes porcentajes de dispersante y diferentes tipos y porcentajes de ligante.

Una vez realizado el estudio del dispersante, se añadió el ligante y se realizó el mismo estudio. Para ello se seleccionaron dos porcentajes de dispersante. Se estimó que un 0.6% de dispersante DM sería suficiente para dispersar el polvo en suspensión, aunque con un 1% se obtuvieron valores de potencial Z aún mejores; por ello, se seleccionaron un 0,6 y un 1,0% de DM para los ensayos con el ligante.

Este estudio se realizó empleando los ligantes LM3, LM4 y LM5. En la Figura 4-41 (c) se muestran las curvas de potencial Z para suspensiones con un 0,6% de dispersante y un 2 y 4% de los tres ligantes estudiados. Si se compara el comportamiento de los diferentes ligantes, se observa que solo se obtienen suspensiones estables en todo el rango de pH con el ligante LM3, ya que con el resto el valor absoluto del potencial es menor a 30 mV, independientemente de su concentración, si bien se observa que la estabilidad empeora al aumentar el porcentaje de ligante. En el caso del ligante LM3,

con un 2% de concentración la estabilidad es incluso mejor que el de la disolución que cuenta solamente con el dispersante, en todos los valores de pH de la suspensión.

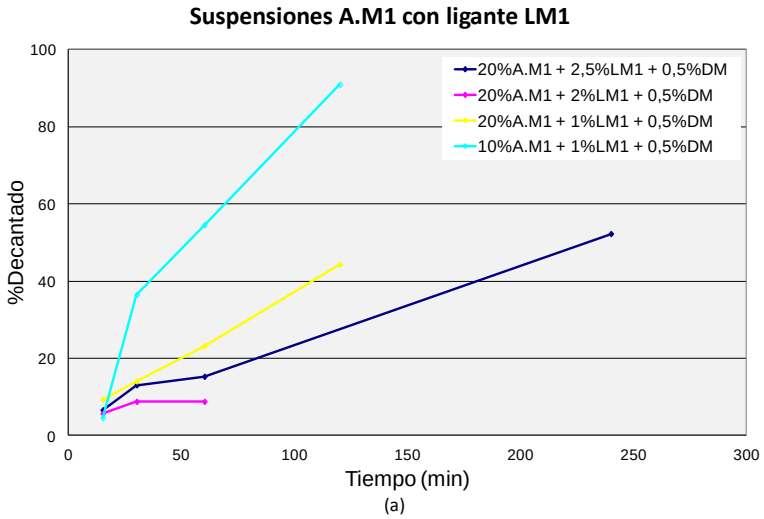
En cuanto al tamaño de partícula (Figura 4-41 (d)), al añadir el ligante éste aumenta ligeramente, pero al contrario de lo observado en las curvas de potencial Z, en este caso con todos los ligantes se obtienen tamaños de partícula similares y estables en todo el rango de pH estudiados. La diferencia puede deberse a la sedimentación de aglomerados de gran tamaño, que no son detectados mediante la medida del tamaño de partícula, pero sí se representan en las medidas de Potencial Z.

Por último, se han analizado suspensiones con un 1% de dispersante (Figura 4-41 (e) y (f)). En este caso la estabilidad de las suspensiones con los ligantes LM4 y LM5 mejora respecto a las mismas suspensiones con un 0,6% de dispersante. Incluso las que contienen el ligante LM4 se encuentran en valores de potencial Z estables. Aún así, es el ligante LM3 en este caso también el que proporciona mayor estabilidad a la suspensión. En estas suspensiones, al contrario de lo ocurrido con las que contenían un 0,6% de DM, la estabilidad mejora con el mayor contenido de ligante, un 4%. En cuanto al tamaño de partícula, en todos los casos se mantuvo estable a los diferentes pH y con los diferentes ligantes, manteniéndose también en torno a las 0,4 micras.

Ensayos de decantación

La estabilidad de las suspensiones se estudió también mediante ensayos de decantación. Para este estudio se prepararon diferentes formulaciones empleando además del ligante LM3, que ha proporcionado los mejores resultados en las medidas de potencial Z, los ligantes LM1 y LM2. El porcentaje de dispersante empleado fue del 0,5% en todos los casos. Se varió el porcentaje de ligante (1-4%) y el porcentaje de polvo (10-20%), con el fin de estudiar su efecto en la estabilidad de las suspensiones.

En las Figura 4-42 (a), (b) y (c) se muestran las curvas de decantación obtenidas en función del tiempo de ensayo.



(a)

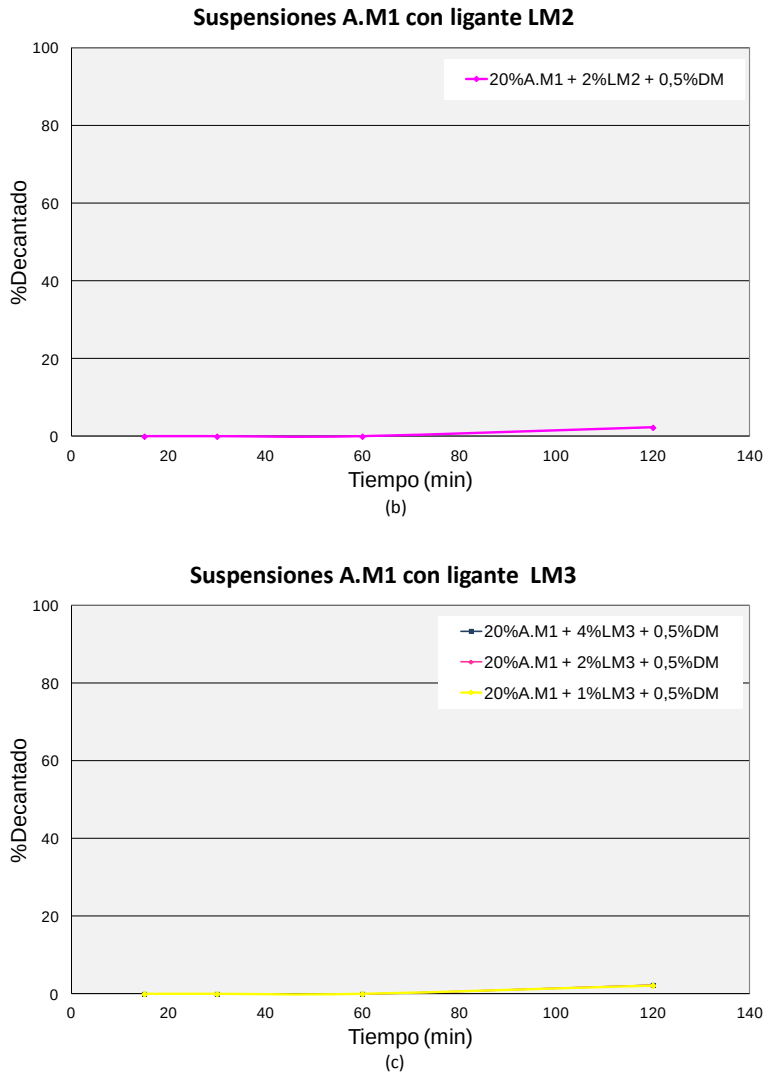


Figura 4-42. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo A.M1 y diferentes ligantes, en función del tiempo.

En primer lugar, si se comparan las suspensiones con los 3 ligantes, se observa claramente que la estabilidad obtenida con LM2 y LM3 es muy buena, pero en el caso del ligante LM1 la decantación de las suspensiones se produce nada más comenzar el ensayo, llegando incluso a alcanzar el 90% de decantación tras 120 minutos de ensayo con una de las formulaciones estudiadas.

En las suspensiones con el ligante LM1, se observa que al modificar el porcentaje de ligante no se mantiene una tendencia clara en cuanto a su estabilidad, obteniéndose los mejores resultados con un 2% de ligante. El mayor nivel de decantación se obtuvo con un 1% de ligante. Esta cantidad es insuficiente para rodear todas las partículas y mantenerlas en suspensión, pero aumentar su contenido hasta un 2,5% tampoco mejora su estabilidad respecto a la suspensión con un 2% de LM1, ya que tras 60 minutos de ensayo la decantación es un 6,5% mayor, alcanzando el 15,2% decantado. Esto puede deberse a una mala distribución del ligante, que forma aglomerados entre sus propias cadenas en lugar de adsorberse a la superficie de las partículas del polvo, disminuyendo de esta forma su función

estabilizadora. Por otro lado, al disminuir el porcentaje de polvo de un 20 a un 10% para una misma formulación con un 1% de LM1 y un 0,5% de DM, se observa que la suspensión se vuelve menos estable. Este resultado llama la atención debido a que al formular el contenido de aditivos orgánicos en función del polvo añadido, en cualquier concentración que se añada el polvo la cantidad de dispersante y ligante será proporcional, por lo que la estabilidad también debería de ser la misma.

Con el ligante LM2 solamente se estudió la formulación compuesta por un 20% de polvo y 2% de ligante, obteniendo una gran estabilidad pasados 60 minutos de ensayo, y decantando únicamente un 2,3% tras 120 minutos de ensayo.

Por último, con el ligante LM3 se estudiaron 3 formulaciones diferentes, con un 1, 2 y 4% de ligante, manteniendo constantes tanto el contenido en polvo (20%) como el contenido de dispersante (0,5%). En la Figura 4-42 (c) se muestran las curvas obtenidas, y como se puede observar el comportamiento fue el mismo para los tres casos, obteniendo suspensiones my estables transcurridos 120 minutos.

Comparando estos resultados con los obtenidos mediante los ensayos de potencial Z y tamaño de partícula, se observa que mediante ambos métodos es el ligante LM3 el que proporciona los mejores resultados. En cuanto a su contenido, se puede conluir que con porcentajes de dispersante de 0.5-0.6%, las suspensiones son más estables con un 2% de ligante LM3. En cambio, si el porcentaje de dispersante es de un 1%, la suspensión es más estable con un porcentaje de ligante mayor, un 4%.

- Al_20_3 B.M1

Con el polvo B.M1 se realizaron los mismos ensayos que con el polvo A.M1. En primer lugar se determinó el porcentaje de dispersante óptimo a partir del cual el polvo se mantiene disperso mediante las medidas de Potencial Z y tamaño de partícula, y a continuación, tras seleccionar dos porcentajes de dispersante, se prepararon suspensiones adicionando los ligantes en porcentajes de un 2 y un 4%. Por último, se llevaron a cabo ensayos de decantación con suspensiones con diferente formulación.

Potencial Z y tamaño de partícula

En la Figura 4-43 (a) se muestran las curvas de Potencial Z obtenidas en suspensiones con polvo y diferentes concentraciones de dispersante a diferente pH. La curva correspondiente a la disolución del polvo sin dispersante (0%DM) presenta un valor de potencial Z inferior a -30 mV a pH 9, el pH de la disolución. Por tanto, al igual que en el polvo A.M1, la disolución con polvo B.M1 es también estable. La tendencia respecto a la modificación del pH es también igual a la del polvo A.M1, mejorando su estabilidad a pH-s más básicos y empeorando a medida que las condiciones son más ácidas. En esta disolución, el punto isoeléctrico también se sitúa entorno a pH 7. En cuanto al tamaño de partícula, cuya curva se muestra en la figura (b), se observa que al pH de la disolución su valor se

encuentra por encima de 1 µm, lo que indica que aunque la suspensión es estable, el polvo se encuentra aglomerado, ya que el tamaño de partícula porporcionado por el suministrador es de 0,5 µm.

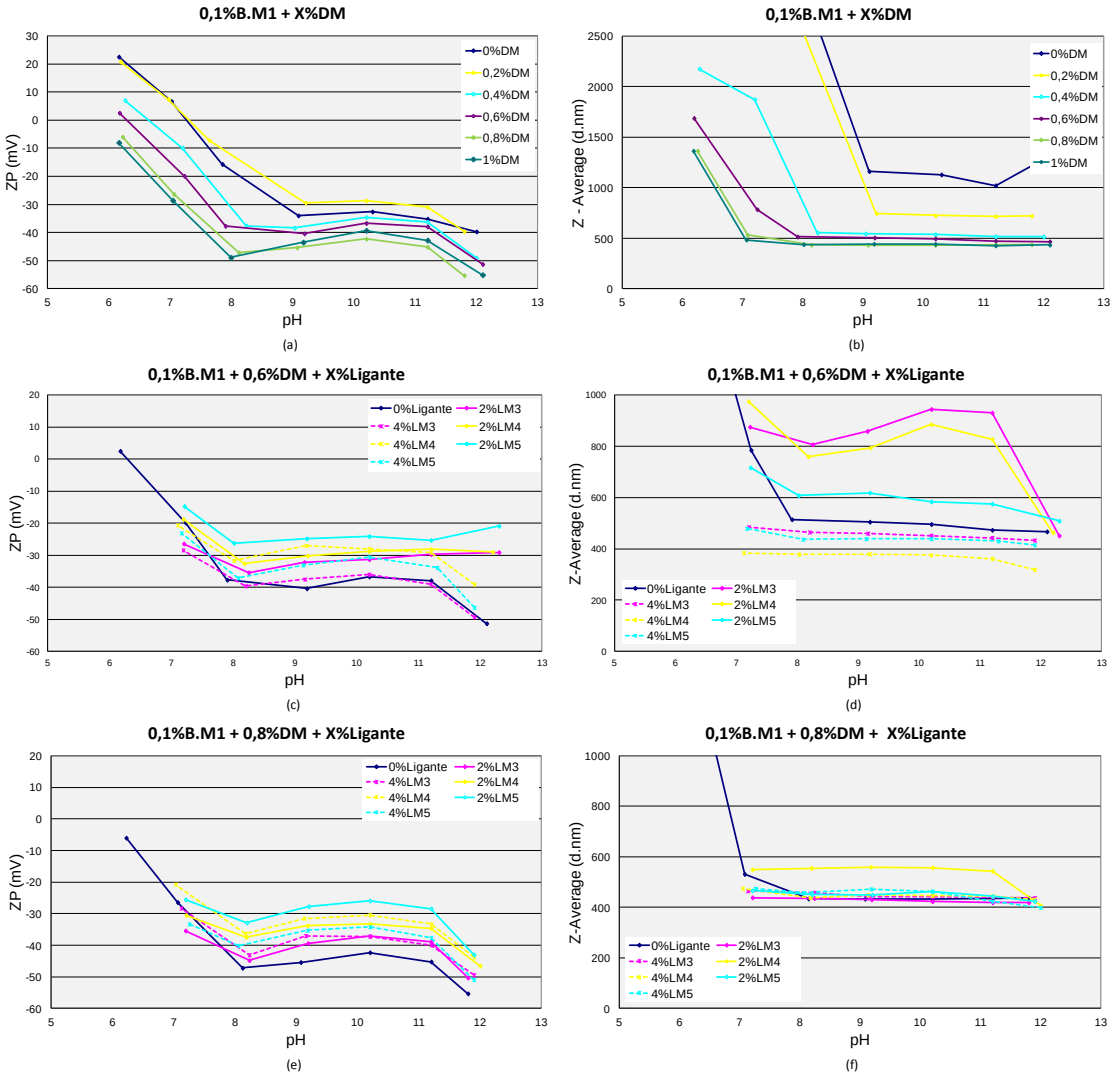


Figura 4-43. Curvas de potencial Z y tamaño de partícula de suspensiones con el polvo B.M1 con diferentes porcentajes de dispersante y diferentes tipos y porcentajes de ligante.

Al analizar la adición del dispersante DM, se aprecia claramente que a partir de una adición del 0,4% de dispersante la estabilidad mejora notablemente en todos los pH, obteniendo los mejores resultados con contenidos del 0,8 y 1%. A pesar de ello, ninguna de las suspensiones es estable en condiciones más ácidas, por debajo de pH 8, en las suspensiones con un contenido de dispersante menor al 0,4%, y por debajo de pH 7 también en el resto de suspensiones.

Al fijarse en el tamaño de partícula (Figura 4-43 (b)), se comprueba que a partir de una adición del 0,4% de dispersante la estabilidad mejora notablemente y el tamaño de partícula se mantiene constante, excepto a un pH igual o inferior a 7, al igual que se observa en las medidas de Potencial Z.

En este caso el tamaño de partícula que se mide en suspensión es de unas 0,5 micras, el mismo valor proporcionado por el suministrador.

A continuación se analizó la estabilidad de las suspensiones tras la adición de ligantes. Para ello se seleccionaron dos concentraciones de dispersante: 0,6 y 0,8%. Se seleccionó un 0,8% y no un 1% porque los resultados obtenidos con ambos eran prácticamente iguales. Los ligantes seleccionados para este estudio fueron el LM3, LM4 y el LM5, al igual que en el estudio con el polvo A.M1.

En suspensiones con un 0,6% de dispersante, como se puede observar en la Figura 4-43 (c), la mayor estabilidad al pH de la suspensión se obtuvo con un 4% del ligante LM3. También con un 2% del ligante LM3 y con un 4% del ligante LM5 se consiguieron suspensiones estables, pero al límite de los 30 mV. El resto de suspensiones presentaron valores inestables, inferiores a 30 mV en valores absolutos. A pH más alcalinos la estabilidad de las tres suspensiones con un 4% de contenido de ligante mejoró notablemente, situándose en los tres casos por encima de 40 mV, en valores absolutos. El resto de suspensiones no presentó ninguna mejoría. En pH más ácidos la estabilidad de todas las suspensiones empeoró, y a pH 7 ninguna de ellas se encontraba dentro del rango de estabilidad. En cuanto a las medidas de tamaño de partícula (Figura 4-43 (d)), se confirma también que el tamaño de partícula más fino, y por tanto la mayor estabilidad, se consigue con las suspensiones que contienen un 4% de ligante. En este caso, y al contrario de lo ocurrido con el polvo A.M1, tras la adición de ligante el tamaño de partícula medido (0,32 micras a pH 12 en la suspensión con un 4% de LM4) es inferior al medido solo con dispersante (0,5 micras). Por tanto, el dispersante no es capaz de evitar por si solo la aglomeración de las partículas, y es necesaria la adición de ligantes. A la vista de estos resultados, parece que el tamaño de partícula del polvo es inferior al indicado por el suminitrador, ya que se han obtenido medidas de tamaño de poro medio de 0,32 μm, frente a las 0,5 μm de su ficha técnica.

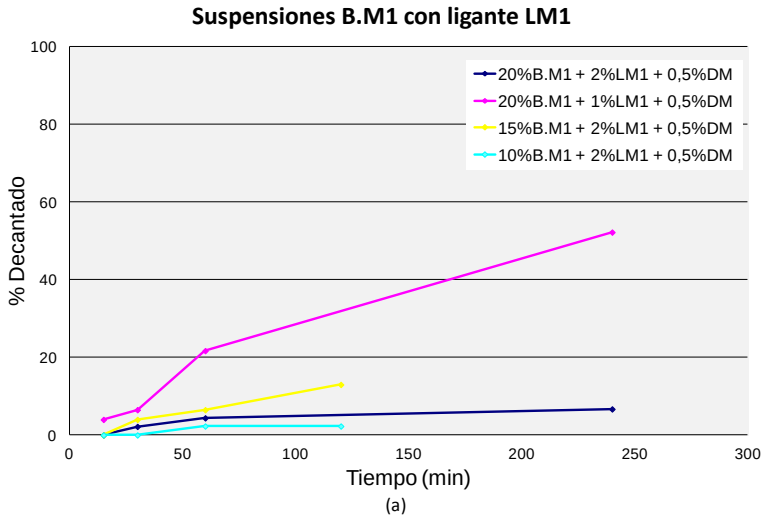
Aumentando el porcentaje de dispersante hasta el 0,8%, se obtienen suspensiones con un potencial Z más negativo, es decir, más estables (Figura 4-43 (e)). En este caso los mejores resultados se consiguen con el ligante LM3, tanto con un 2% como con un 4% y prácticamente en todo el espectro de pH-s medidos. Como ocurre en todos los casos, al pH más alcalino, 12, la estabilidad de todas las suspensiones mejora notablemente, y ocurre lo contrario al pH más ácido, 7. En cuanto al tamaño de partícula (Figura 4-43 (f)), se obtienen valores muy similares en todos los pH y con todos los ligantes, excepto con un 2% de LM4, en el que el tamaño de partícula aumenta hasta las 0,55 micras, probablemente debido a la formación de aglomerados.

Ensayos de decantación

Con el polvo B.M1 se prepararon suspensiones con el ligante LM3, que mejores resultados porporcionó en las medidas de potencial Z, y también con el ligante LM1. En todas las suspensiones estudiadas se adicionó un 0,5% de DM, entre un 1 y un 4% de ligante y entre un 10 y un 30% de polvo.

En la Figura 4-44 se muestran las curvas de decantación de todas las suspensiones analizadas. Si en primer lugar se comparan los dos gráficos, se observa que los mejores resultados se obtienen con el ligante LM3, donde la decantación con cualquiera de las formulaciones es inferior al 5% transcurridos 120 minutos de ensayo. Con el ligante LM1, a pesar de que se observan diferencias en función de la formulación, también se han obtenido buenos resultados, con suspensiones que no superan el 10% de decantación al finalizar el ensayo.

En la Figura 4-44 (a) se muestran los resultados obtenidos con el ligante LM1. Se prepararon 4 suspensiones diferentes con porcentajes de ligante del 1 y el 2%, y contenidos de polvo de 10, 15 y 20%. Atendiendo al contenido de ligante, al igual que ocurría con el polvo A.M1, se obtienen suspensiones más estables utilizando un 2% de ligante en lugar de un 1%, y observándose un notable empeoramiento de la estabilidad de esta última suspensión a partir de los 30 primeros minutos de ensayo. Por tanto, un 1% de ligante no es una cantidad suficiente para mantener el polvo en suspensión. Por otro lado, se muestran también las 3 curvas de suspensiones con diferente contenido en polvo. No se observa una tendencia clara, debido a que el mejor resultado se ha obtenido con la menor cantidad de polvo, pero el peor con un 15% de polvo, la concentración de contenido intermedio de polvo. De todos modos, cabe destacar que los valores de decantación han sido relativamente bajos en las tres suspensiones (por debajo del 10% tras 60 minutos de ensayo) y muy similares en todos los casos, por lo que es difícil obtener conclusiones.



(a)

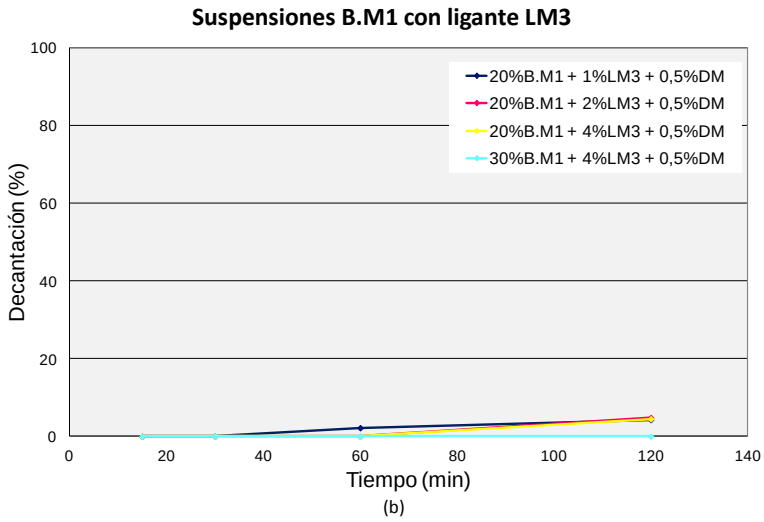


Figura 4-44. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo B.M1 y diferentes ligantes, en función del tiempo.

En cuanto a las suspensiones con el ligante LM3, los resultados obtenidos fueron muy buenos (Figura 4-44 (b)). Se varío el porcentaje de ligante entre un 1 y un 4% y también se estudió la influencia del porcentaje en sólidos preparando suspensiones con un 20 y un 30%. Todas las suspensiones preparadas presentaron una muy buena estabilidad, independientemente del porcentaje en sólidos y del porcentaje de ligantes empleados, si bien transcurridos 120 minutos la suspensión con un 30% en sólidos, 4% de ligante LM3 y un 0.5% del dispersante DM presentaba el mejor aspecto sin indicios de decantación alguna.

Por tanto, tras los ensayos de decantación se conluye que con ambos ligantes se han conseguido suspensiones estables. En el caso del ligante LM1, adicionando un 2% a la suspensión, y con el ligante LM3, es suficiente añadir un 1% para evitar su decantación. En los ensayos de potencial Z también se determinó que el ligante LM3 ofrecía los mejores resultados, si bien la mayor estabilidad se obtenía con un mayor contenido del mismo, un 4%.

- Al_20_3 A.M2

Con este polvo, y con los polvos más gruesos, solo se mostrarán los resultados de decantación, ya que los resultados de los ensayos de potencial Z no pueden aceptarse por buenos debido a que el grado de sedimentación registrado fue superior al aceptado por el equipo, tal y como se ha explicado anteriormente.

Con el polvo de tamaño de partícula intermedio del suministrador "A" se prepararon 3 suspensiones con la misma formulación, pero variando en cada caso el ligante empleado: LM1, LM2 y

LM3. La formulación empleada fue nuevamente la recomendada por el suministrador de aditivos orgánicos.

En la Figura 4-45 se muestran las tres curvas correspondientes al porcentaje de decantación en función del tiempo de ensayo para las tres formulaciones. Tal y como se vio en los ensayos iniciales, con el ligante LM1 no se obtuvo una buena estabilidad de la suspensión, y tras 120 minutos el 60% de la suspensión se encontraba decantada. Con el ligante LM2 en cambio, la estabilidad fue notablemente mejor y desde los primeros 30 minutos de ensayo la suspensión se mantuvo estable con un 10% de la suspensión decantada hasta el final del ensayo, tras 120 minutos. Pero fue el ligante LM3 el que presentó un mejor comportamiento, proporcionando a la suspensión una alta y constante estabilidad en el tiempo, con un máximo del 3,2% decantado. Esta misma suspensión se empleó en el estudio con el polvo A.M1, y proporcionó un resultado idéntico, con un 2,5% de decantación al final del ensayo.

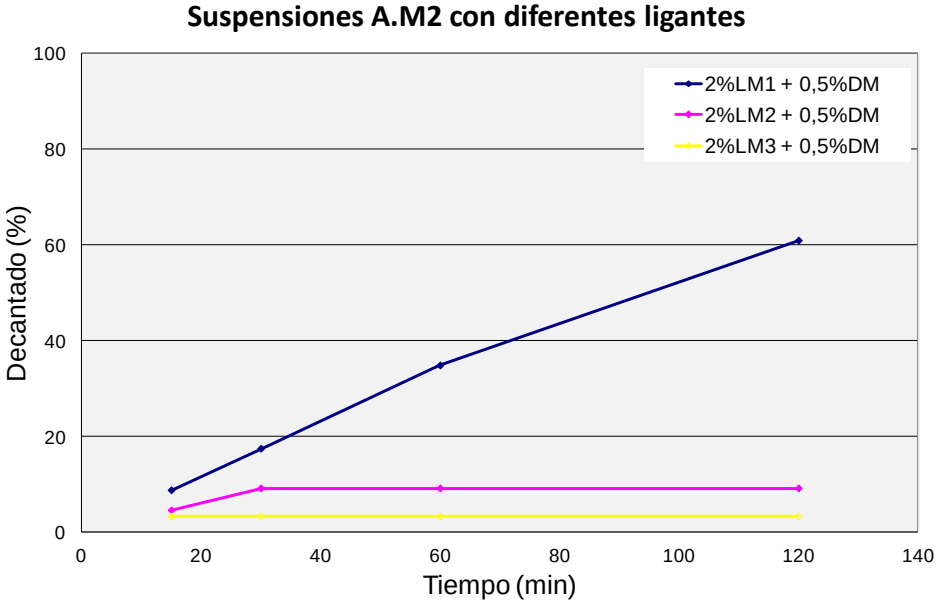


Figura 4-45. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo A.M2 (20%) y diferentes ligantes, en función del tiempo.

❖ Al_2O_3 A.M3

Al igual que con los polvos anteriores, también con el polvo más grueso del suministrador "A" se prepararon diferentes suspensiones para los ensayos de decantación, empleando los ligantes LM1, LM2 y LM3. Las curvas de decantación obtenidas con el ligante LM2 fueron muy malas, con una decantación casi completa desde el inicio del ensayo, por lo que no se mostrarán estos resultados debido a su baja relevancia.

Se prepararon 6 suspensiones diferentes. Además de la suspensión de referencia empleando el ligante LM1, se prepararon 5 suspensiones más con el ligante LM3. Se varío el contenido de ligante entre un 1,5 y un 3%, y también se emplearon dos concentraciones diferentes de dispersante DM: 0,5 y 1%. En la Figura 4-46 pueden observarse los resultados obtenidos.

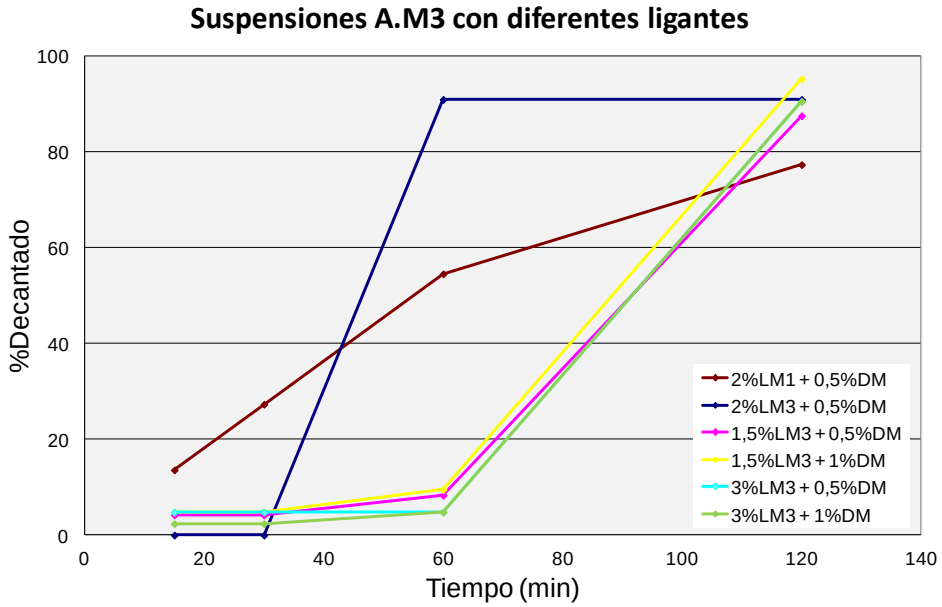


Figura 4-46. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo A.M3 (20%) y diferentes ligantes, en función del tiempo.

En la curva de la suspensión con el ligante LM1 se observa que desde el inicio se produce una decantación superior a la de las suspensiones con el ligante LM3, y al final del ensayo, tras 120 minutos, la decantación alcanza casi el 80%.

Con el ligante LM3 se estudiaron 5 suspensiones variando el contenido de ligante y de dispersante. Una de las suspensiones, la que contiene un 2% de ligante, muestra un comportamiento diferente al resto, ya que se produce una decantación casi completa transcurridos 60 minutos de ensayo, mientras en el resto esta decantación se observa a los 120 mmiutos de ensayo. No se observa ninguna tendencia para este extraño resultado, ya que el contenido de ligante es del 2%, un valor intermedio entre el resto de las suspensiones, que tienen un 1,5 y un 3% de LM3. Este resultado se debe probablemente a un error realizado durante el ensayo, sin demasiada relevancia, ya que a 120 minutos de ensayo todas presentan el mismo porcentaje de decantación.

Si tenemos en cuenta el resto de suspensiones con LM3 (1,5 y 3% de ligante), se observa que las suspensiones con un 3% de LM3 son algo más estables a 60 minutos que las que contienen un 1,5% de

LM3, si bien esta mejoría es mínima. Además, y como ya se ha mencionado, al finalizar el ensayo todas las suspensiones decantan por encima del 80%, independientemente de su composición.

En cuanto al efecto del contenido de dispersante, ni en las suspensiones con un 1,5% ni un 3% de ligante se aprecia ninguna mejoría por aumentar el porcentaje de dispersante de un 0,5 a un 1%. Esto se debe a que el efecto del dispersante es notable hasta cierta concentración. El dispersante se adsorbe a la superficie de las partículas creando un efecto electroestérico y generando repulsión entre las partículas, que supera las fuerzas de Van der Walls existentes entre ellas y evita o reduce la sedimentación de los aglomerados formados. Pero la adsorción del dispersante en las partículas se produce hasta un punto de saturación, a partir del cual a pesar de aumentar la concentración no se produce una mayor adsorción del dispersante [162, 163, 164] . Un exceso de dispersante puede en algunos casos también disminuir la adsorción de éste en la superficie de las partículas, favoreciendo la aglomeración entre ellas y dando lugar a su sedimentación, tal y como describen Mori et al [163]. En este caso la adsorción del dispersante no ha aumentado al incrementar su contenido hasta el 1%, por lo que con un 0,5% de dispersante se encuentra por encima ó en la concentración de saturación. Tampoco la estabilidad se ha visto afectada por el exceso de dispersante.

Debido a los malos resultados obtenidos, y a la dificultad de mantener en suspensión partículas con un tamaño de partícula más grueso que los analizados hasta este momento, se estudió la decantación de suspensiones empleando los ligantes LM4 y LM5, que ya fueron empleados con los polvos A.M1 y B.M1 para el estudio de estabilidad mediante medidas de potencial Z.

En la Figura 4-47 se presentan las curvas de decantación de las suspensiones preparadas con los dos nuevos ligantes. En la figura (a) encontramos las curvas correspondientes al ligante LM4 y en la (b) las correspondientes al ligante LM5.

Con el ligante LM4 se prepararon 4 suspensiones empleando 2 porcentajes de ligante, 1,5 y 3%, dos porcentajes diferentes de dispersante DM, 0,5 y 1%, y un 20% de contenido de polvo. Las suspensiones con un 1,5% de contenido de ligante y un 20% de concentración de polvo presentaron una excelente estabilidad, sin mostrar decantación tras 120 minutos de ensayo.

Con un mismo contenido de polvo (20%), al aumentar el ligante hasta el 3% las suspensiones se volvieron más inestables desde el primer momento y a medida que transcurría el tiempo el grado de decantación aumentaba hasta superar un 50% de suspensión decantada tras los 120 minutos. Se observa también que el emplear un 0,5% o un 1% de dispersante no afecta a la estabilidad de la suspensión, tal y como se vio en los ensayos realizados con el ligante LM3.

Por último, en la Figura 4-47 (b) se pueden observar las curvas de decantación de las suspensiones con ligante LM5. Se analizaron 4 suspensiones diferentes, con un 1,5 y un 3% de ligante y un 0,5 y un 1% de dispersante DM. En este caso, al contrario que con el ligante LM4, las suspensiones necesitaron de un 3% de ligante para obtener una mayor estabilidad, y también se

observaron diferencias entre la adición de un 0,5 y un 1% de dispersante, especialmente en suspensiones con un 3% de ligante. La adición de un exceso de dispersante empeora en este caso concreto la dispersión de las partículas, y de este modo, su estabilidad. Por tanto, y como podemos apreciar en el gráfico, fue la suspensión con un 3% de ligante LM5 y un 0,5% de dispersante DM la que mayor estabilidad presentó transcurridos los 120 minutos de ensayo, a pesar de presentar un 28,2% de suspensión decantada.

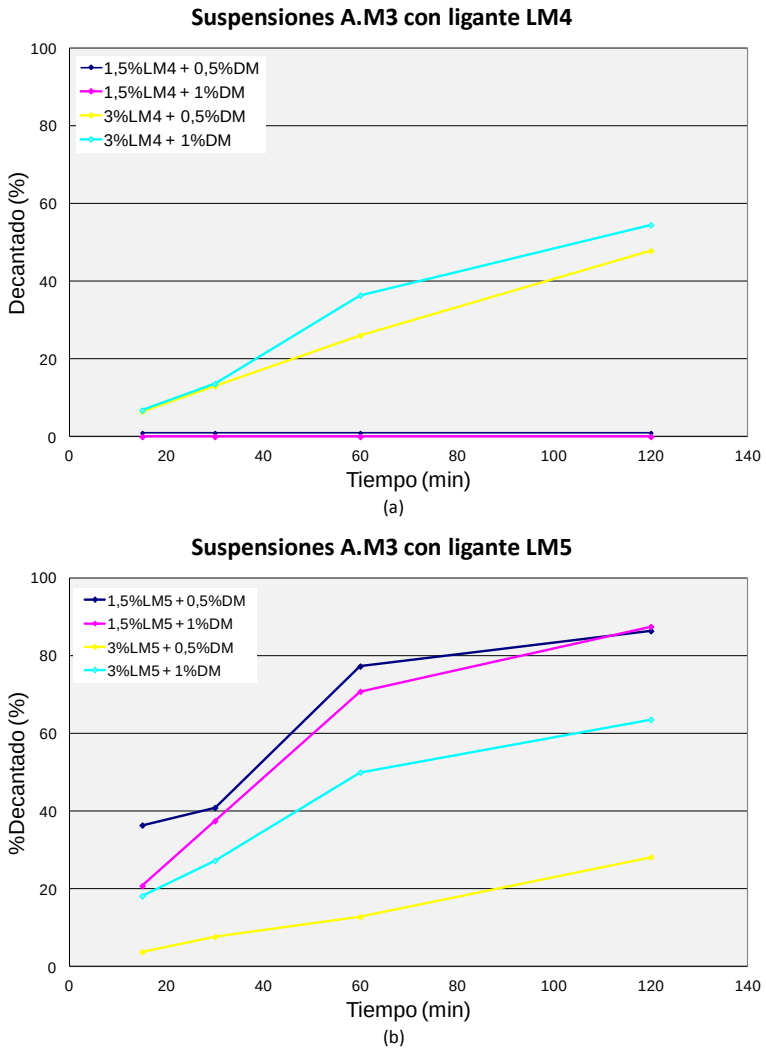


Figura 4-47. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo A.M3 (20%) y los ligantes LM4 (a) y LM5 (b).

Tras analizar los ensayos realizados con los diferentes ligantes, se ha determinado que la única manera de estabilizar el polvo A.M3 en suspensión es empleando el ligante LM4, en una concentración del 1,5%, siendo suficiente un 0,5% del dispersante DM.

❖ Al_2O_3 B.M3

Al igual que con el polvo A.M3, también con el polvo B.M3 se prepararon suspensiones con los ligantes LM1, LM3, LM4 y LM5, ya que se esperaba un mismo comportamiento por tener un tamaño de partícula similar. En la Figura 4-48 se muestran los gráficos de las curvas de decantación obtenidas en función del tiempo de ensayo para las suspensiones con cada uno de los ligantes. En general, se observa que los resultados fueron muy malos, con una elevada decantación en todas las suspensiones. Solamente con un 1% de ligante LM3 se obtuvo una decantación menor del 30% tras 120 minutos de ensayo, mientras en el resto de suspensiones, al final del ensayo, la decantación fue superior al 50%.

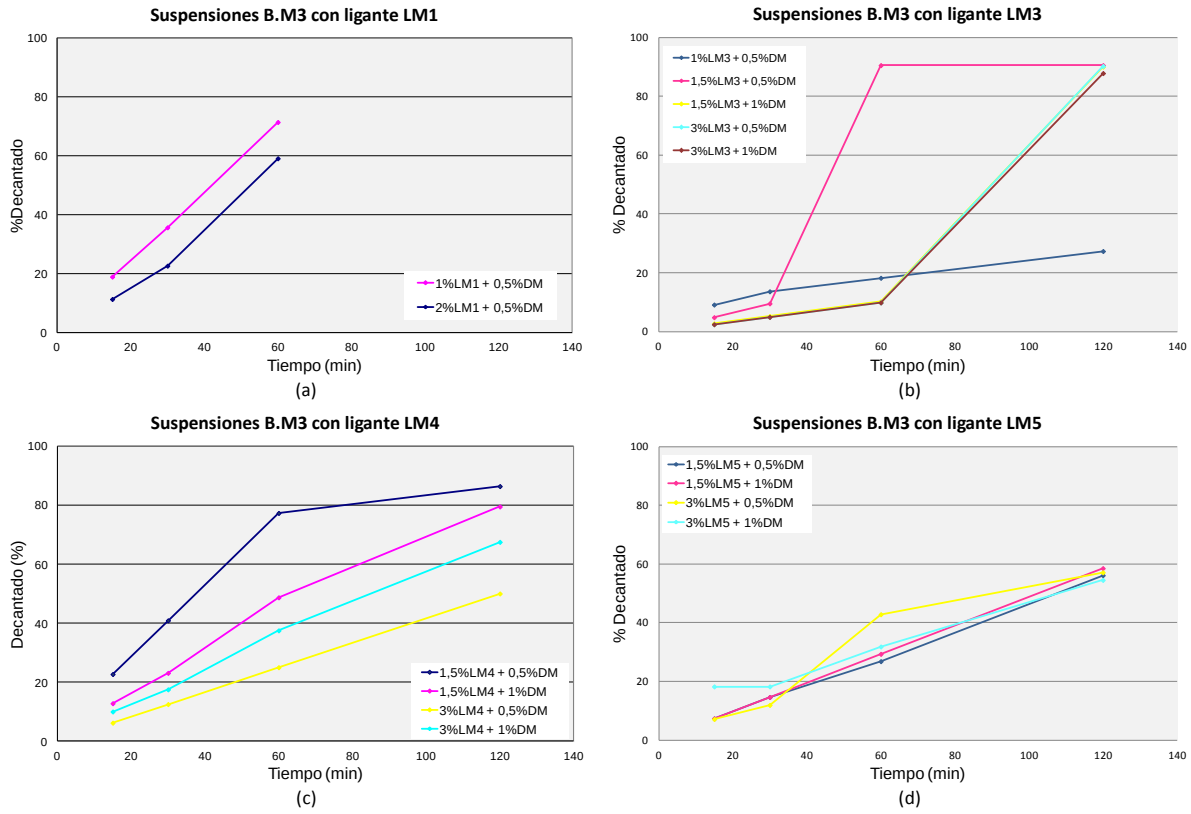


Figura 4-48. Porcentaje de decantación de las suspensiones con polvo B.M3 (20%) y los ligantes LM1 (a), LM3 (b), LM4 (c) y LM5 (d).

En la Figura 4-48 (a) se muestra el comportamiento de 2 suspensiones preparadas con el ligante LM1, con un 1 y un 2% de concentración. Aunque se observa que con un contenido mayor de ligante la estabilidad de la suspensión mejora ligeramente, las curvas de las dos suspensiones son muy pobres, y tras 60 minutos de ensayo ya han alcanzado un 60% de decantación.

Las suspensiones preparadas con el ligante LM3 contienen 3 porcentajes de ligante también, entre el 1 y el 3%, y se varió también el porcentaje de dispersante DM. En la Figura 4-48 (b) se

presentan las curvas correspondientes a las 5 suspensiones, donde se puede observar que transcurridos 120 minutos las suspensiones decantan casi por completo, alcanzando un 90% de decantación. Esto ocurre en todas las suspensiones excepto en la compuesta por un 1% de ligante, la concentración más baja, y un 0,5% de dispersante. En este caso al final del ensayo la suspensión no llegó a alcanzar un 25% de decantación, siendo la suspensión más estable en función del tiempo. El resto de suspensiones mostraron un comportamiento muy similar, excepto la suspensión con 1,5% de ligante LM3 y un 0,5% de DM, que decantó prácticamente por completo ya a los 60 minutos.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, y teniendo en cuenta los malos resultados obtenidos con los ligantes LM1 y LM3, se prepararon nuevas suspensiones empelando los ligantes LM4 y LM5, con el fin de mejorar la estabilidad tal y como se logró con el polvo A.M3. En las Figura 4-48 (c) y (d) se muestran las curvas de las suspensiones preparadas con estos ligantes. En ambos casos se emplearon un 1,5 y un 3% de ligante y un 0,5 y un 1% de dispersante, siendo 4 suspensiones con cada ligante. Atendiendo a las suspensiones con ligante LM4, no se observó ninguna mejoría en la estabilidad con respecto a la suspensión con un 1% de ligante LM3, que fue la que mejor estabilidad presentó. Con el ligante LM4 se observa que al aumentar su porcentaje mejora la estabilidad, pero en lo referente al porcentaje de dispersante en cambio, no se observó ninguna tendencia clara. Con el ligante LM5 tampoco se consiguió mejorar la estabilidad de las suspensiones y todas las suspensiones decantaron a la misma velocidad, independientemente del contenido de ligante y de dispersante, superando el 50% de suspensión decantada tras 120 minutos de ensayo.

En conclusión, al contrario de lo observado con el polvo A.M3, no se han conseguido estabilizar las suspensiones con polvo B.M3 empleando el ligante LM3, y tampoco se consiguen mejorar con el ligante LM4, que fue el que mejores resultados proporcionó con el polvo grueso del fabricante “A”.

4.2.2.1.2 Suspensiones TiO_2

Al igual que se hizo con los polvos de alúmina, también con los polvo de titania se estudió la estabilidad de las diferentes formulaciones diseñadas para cada suspensión, y se hizo únicamente mediante ensayos de decantación, debido a que el equipo Zetasizer Nano no se encontraba disponible en ese momento. En este caso, el número de suspensiones estudiadas fue menor. Se seleccionaron para los ensayos los ligantes LM1, LM2 y LM3. Además, las suspensiones estudiadas proporcionaron muy buenos resultados, y por ello no se extendió el estudio a otros ligantes o formulaciones.

En la Figura 4-49 se muestran las curvas de decantación obtenidas en función del tiempo de ensayo para las 4 suspensiones preparadas con el polvo T.M1, y la suspensión preparada con el polvo T.M2.

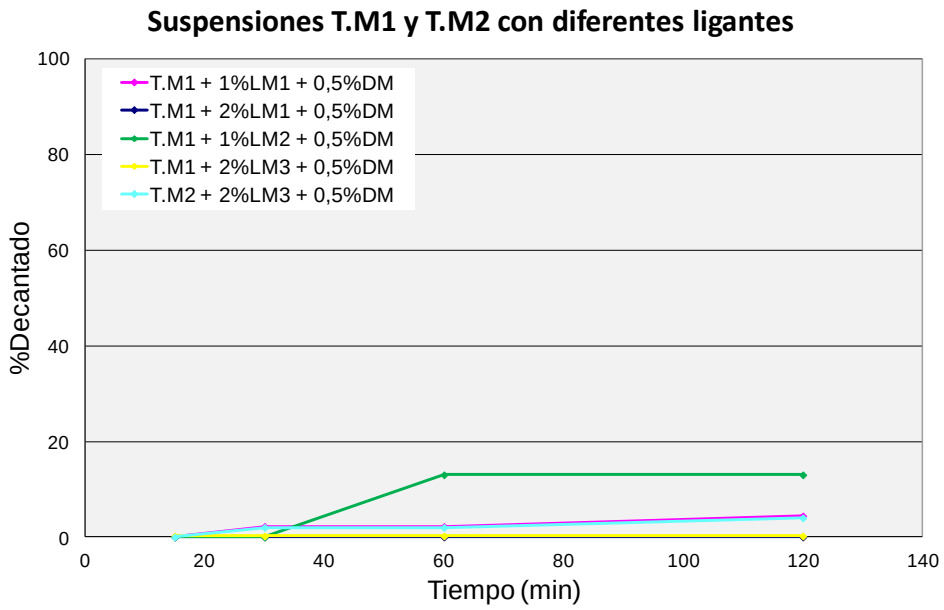


Figura 4-49. Curvas de decantación de las suspensiones con polvo de TiO_2 (20%).

Todas las suspensiones con polvo T.M1 mostraron una buena respuesta frente a la decantación, especialmente las formuladas con los ligantes LM1 y LM3 con una concentración del 2%. Estas suspensiones no decantaron durante todo el ensayo. La suspensión con un 1% del ligante LM1 mostró también una buena estabilidad, con un bajo nivel de decantación al final del ensayo (4%). La suspensión con un 1% de ligante LM2 fue la de menor calidad, ya que a los 60 minutos ya había decantado un 13%, aunque pareció estabilizarse pues a los 120 minutos no se apreció una mayor decantación.

Por último, el polvo T.M2 de titania se consiguió estabilizar rápidamente con el ligante LM3, con un 2% de concentración. A pesar de tener un tamaño de partícula grueso, entre 1 y 3 micras, el polvo de titania fue mucho más fácil de estabilizar que el polvo de alúmina del mismo tamaño. Una de las características que pueden tener influencia en este mejor comportamiento del polvo de TiO_2 es la morfología de su polvo. En la caracterización microestructural de los diferentes polvos seleccionados para las capas de microfiltración (apartado 4.1.2.1.1), se observó que los polvos de TiO_2 presentaban una geometría más equiáxica que los polvos de Al_2O_3. Esto favorece la homogeneización de los aditivos orgánicos y una mejor dispersión del polvo en la suspensión.

4.2.2.1.3 Conclusiones

Una vez analizada la estabilidad de las suspensiones con los diferentes polvos se llegó a las siguientes conclusiones:

❖ Los ensayos de estabilidad de las suspensiones coloidales de los distintos polvos de alúmina y titania mediante la determinación del potencial Z y decantación, ha permitido determinar la influencia tanto del dispersante como de los ligantes estudiados, en la obtención de suspensiones estables.

❖ Mediante la determinación del tamaño de partícula del polvo y la detección de presencia de aglomerados, se ha evaluado la estabilidad de las suspensiones.

❖ En general, la adición de ligantes a las suspensiones coloidales, necesarios para que la resistencia en verde de la capa a depositar sea elevada y no se agriete durante el secado y/o posterior sinterización, empeora la estabilidad de las suspensiones. En este caso el tipo de ligante adecuado para cada tipo de polvo es función también de su tamaño, morfología y tendencia a aglomerarse.

❖ Tanto para los polvos de alúmina como para los polvos de titania, es el ligante LM3 (dispersión de polímeros acuosos) el que mejores resultados de estabilidad proporciona, excepto para el polvo A.M3, que resulta más efectivo el ligante LM4.

4.2.2.2 Influencia de la formulación de las suspensiones en la viscosidad

Para obtener una buena adhesión y un buen espesor de las capas aplicadas sobre el soporte o las capas intermedias, es necesario que la viscosidad de las suspensiones sea la adecuada. Si la suspensión tiene una viscosidad demasiado baja, ésta penetrará fácilmente por los poros de la superficie sobre la cual se está tratando depositar, y por tanto, no conseguiremos una capa, sino llenar los poros. En cambio, si la viscosidad es demasiado elevada, la adhesión de la capa aplicada será muy baja, ya que la suspensión no será capaz de penetrar mínimamente en los poros y por tanto, se despegará con mucha facilidad. Por tanto, la viscosidad de las suspensiones será un factor importante en el control del espesor de las capas depositadas [158, 165, 166, 167]. La viscosidad adecuada para la deposición de las capas variará, entre otros, en función del soporte sobre el cual se quiera depositar o el espesor de capa deseado. Para conocer su comportamiento, se ha analizado el efecto que tienen los diferentes constituyentes de las suspensiones en su viscosidad.

Por ello se ha estudiado la influencia, por un lado del tamaño de partícula del polvo y su porcentaje en la suspensión, y por otro lado la influencia del porcentaje de ligante en la viscosidad.

En el caso de los polvos de Al_2O_3, el estudio se ha llevado a cabo con los polvos más finos de los dos suministradores y con el polvo grueso del suministrador “B”, y el ligante empleado en todos los casos ha sido el ligante LM1. En la Tabla 4-24 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 4-24. Viscosidad de suspensiones A.M1, B.M1 y B.M3 con diferentes formulaciones.

Polvo	% Polvo	% LM1	% DM	η (cP)
A.M1	20	1	0,5	13
	20	2	0,5	14
	20	2,5	0,5	24
B.M1	10	2	0,5	4
	20	1	0,5	11
	20	2	0,5	17
B.M3	20	1	0,5	8
	20	2	0,5	15

En primer lugar, si comparamos los datos obtenidos con los diferentes polvos, podemos observar que con un 1% de ligante, la viscosidad de las suspensiones con polvo A.M1 y B.M1 es mayor que la de la suspensión con polvo B.M3. Por tanto, cuanto más fino es el tamaño de partícula mayor es la viscosidad de la suspensión. Esto se debe también a la sedimentación producida en la suspensión con B.M3, que durante el ensayo va perdiendo contenido en polvo en la zona de ensayo, y por tanto su viscosidad se ve disminuida. En cambio, no se observa una diferencia notable de la vsicosidad cuando aumentamos el contenido de LM1 hasta el 2%.

El porcentaje en sólidos de la suspensión influye muy notablemente en la viscosidad, como se puede observar en las suspensiones con B.M1. Al aumentar el porcentaje en sólidos de un 10 a un 20%, la viscosidad pasa de 4 a 17 cP.

Por último, también se ha analizado la influencia del porcentaje de ligante. Con todos los polvos estudiados se observa la misma tendencia: al aumentar el porcentaje del ligante LM1 aumenta la viscosidad de la suspensión. En el caso del polvo A.M1, la viscosidad se dispara cuando pasamos de un 2 a un 2.5% de ligante.

En el estudio con los polvos de TiO_2, se ha analizado la viscosidad de las suspensiones basadas en el polvo T.M1, utilizando como ligante también LM1. Se ha variado el contenido de ligante siendo de un 1 y un 2%, y también se ha variado el porcentaje de polvo en la suspensión para ver su influencia en la viscosidad. Los porcentajes en sólidos han sido un 10 y un 20%.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4-25. Viscosidad de suspensiones con polvo T.M1 con diferentes formulaciones.

Polvo	% Sólidos	% LM1	% DM	η (cP)
	10	1	0,5	4
T.M1	20	1	0,5	13
	20	2	0,5	22

Tal y como ocurría con las suspensiones de alúmina, en este caso también al aumentar tanto el contenido de polvo como el contenido de ligante LM1 la viscosidad de la suspensión se incrementa notablemente.

En la Figura 4-50 también se comparan las curvas de viscosidad de las suspensiones de titania con el polvo T.M1 con los de las suspensiones de alúmina de los polvos A.M1 y B.M1, que tiene un tamaño de partícula similar. Se observa que para la misma formulación, los polvos de titania presentan una viscosidad mayor.

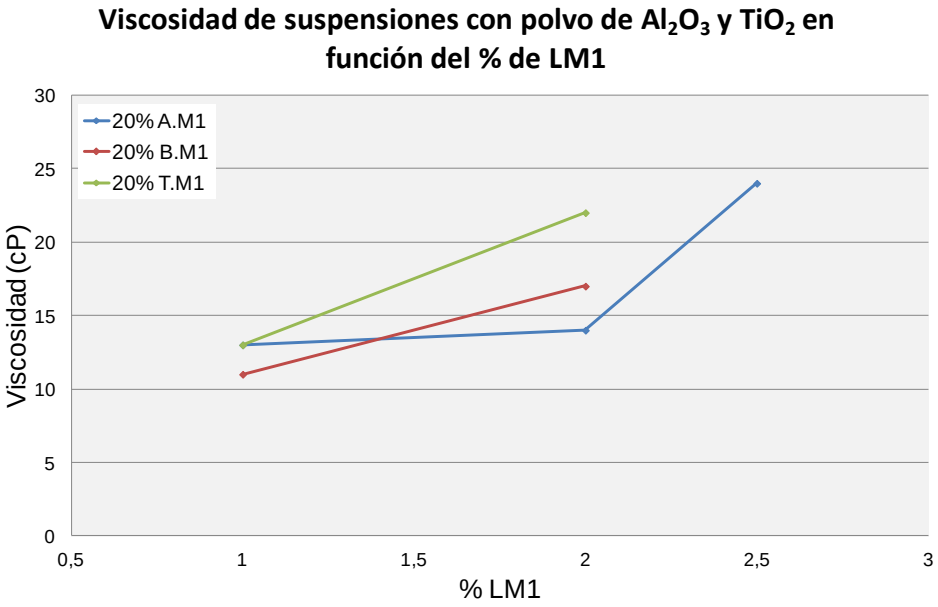


Figura 4-50. Comparación de la viscosidad de suspensiones con un 20% de polvo A.M1, B.M1 y T.M1 en función del porcentaje de ligante LM1.

4.2.3 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN

Para determinar la temperatura de sinterización, en primer lugar se estudió la sinterabilidad de los polvos de partida mediante ensayos de dilatometría. De este modo, se analizó la temperatura a la cual comienza a contraer el material, signo de un aumento de la densidad de la muestra. La temperatura seleccionada para sinterizar cada polvo será superior a esta temperatura en todos los polvos. Aún así, hay que tener en cuenta que las muestras en verde, al estar compactadas mediante la aplicación de presión, pueden presentar una densidad en verde superior a las capas depositadas, y tras el tratamiento térmico dar lugar a mayores densidades y tamaños de poro más finos. A esto hay que añadirle que estos compactos están compuestos únicamente por el polvo cerámico, sin aditivos orgánicos, por lo que de nuevo la densidad en verde puede ser superior a la de la capa que contiene todos los aditivos.

Además de conocer la sinterabilidad de los polvos es necesario conocer el rango de temperatura de eliminación de los aditivos orgánicos, y determinar una temperatura de debinding hasta la cual se realizará un calentamiento a menor velocidad. Este calentamiento más lento se lleva a cabo para asegurar una eliminación controlada de los compuestos orgánicos y evitar de este modo la formación de grietas y agujeros que conllevaría una eliminación repentina de estos compuestos. La determinación de esta temperatura se realizó mediante ensayos de termogravimetría.

Por último, y con el fin de definir la temperatura óptima de sinterización de las capas con cada uno de los polvos, se prepararon compactos con cada polvo y muestras mediante slip casting, y tras sinterizarlas a diferentes temperaturas se analizó su porosidad. Las muestras preparadas mediante slip casting están formadas además de por el polvo, por los aditivos orgánicos seleccionados para cada una de las suspensiones, y al no estar preparadas mediante compactación, presentan densidades en verde similares a las de las capas depositadas. Por tanto, cabe esperar que las cualidades de las muestras preparadas mediante slip casting sean muy similares a las de las capas depositadas. Tras el estudio, se seleccionó como temperatura de sinterización la que dio lugar a unas mejores características de densidad, porcentaje de porosidad y tamaño de poro para cada polvo.

4.2.3.1 Dilatometría de polvos de Al_2O_3 y TiO_2

Se prepararon compactos de 6 mm de diámetro con los 7 polvos seleccionados, y se sometieron a ensayos de dilatometría con el fin de estudiar su sinterabilidad. El ciclo empleado para estos ensayos consiste en una curva de calentamiento a 20ºC/min y un mantenimiento de 15 de minutos, seguido por un enfriamiento hasta temperatura ambiente a 20ºC/ min también. Las temperaturas seleccionadas para estos ensayos fueron diferentes para los polvos de alúmina y los de titania. Los compactos con polvo de alúmina se estudiaron hasta una temperatura de 1400ºC, mientras que para los polvos de titania la temperatura seleccionada fue 1300ºC, inferior al de los polvos de alúmina, debido a la menor temperatura de fusión y mayor sinterabilidad de estos últimos.

En la Figura 4-51 se presentan las curvas de dilatometría de los 5 polvos de alúmina (a) y los dos polvos de titania (b) seleccionados para la aplicación de capas de microfiltración.

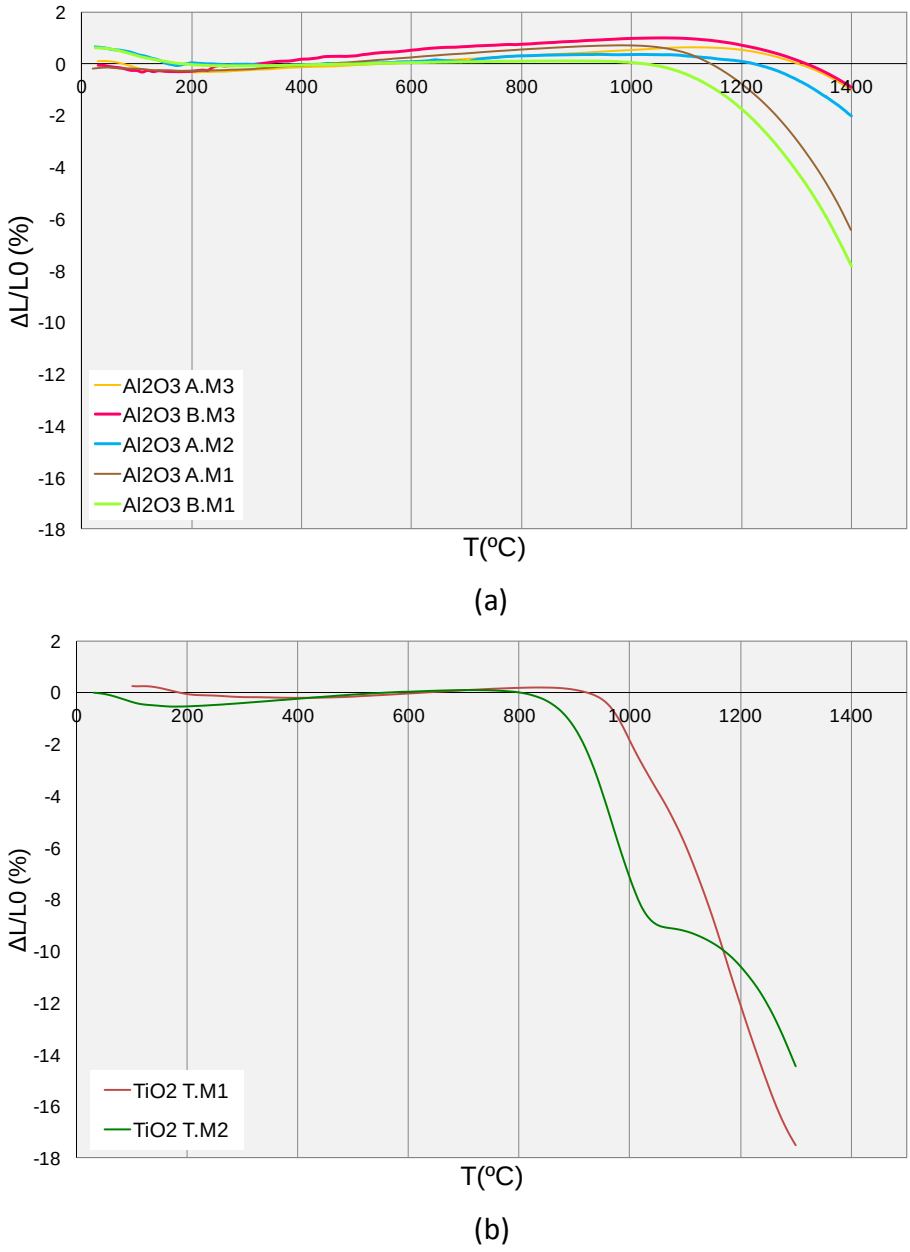


Figura 4-51. Curvas de dilatometría de los polvos de alúmina (a) y de titania (b) seleccionados para la aplicación de capas.

Analizando las curvas correspondientes a los polvos de Al_2O_3, se observa que cuanto más fino es el tamaño de partícula del polvo estudiado, menor es la temperatura de inicio de sinterización y mayor es la contracción total ($\Delta L/L_0$) del compacto para una misma temperatura respecto a polvos más gruesos, debido a su menor tamaño de partícula y su mayor área superficial. Las muestras con polvo A.M1 y B.M1, que tienen el tamaño de partícula más fino, son las que comienzan a densificar a la

menor temperatura, a partir de 1150 y 1050ºC respectivamente, alcanzando una contracción del 6,4% y 7,8% a 1400ºC. La diferencia en la temperatura de comienzo de densificación de ambos polvos puede deberse a diferencias en la morfología del polvo.

El compacto con polvo A.M2, de tamaño de partícula intermedio, comienza a contraer a 1250ºC y alcanza un 3% de contracción a los 1400ºC. Por último, los compactos con los polvos de tamaño de partícula más gruesos, A.M3 y B.M3, presentan un comportamiento muy similar y comienzan a contraer a los 1300ºC, alcanzando solamente un 1% de contracción a 1400ºC.

Por otro lado, si atendemos a las curvas de dilatometría de los dos polvos de titania, se observa que la temperatura a la cual comienzan a contraer las muestras con los dos polvos son de 820ºC para el polvo más grueso y de 950ºC para el polvo T.M1, el más fino. En este caso se observa la tendencia contraria a lo observado con las muestras de polvo de alúmina, donde la contracción se daba a temperaturas menores a medida que disminuía el tamaño de partícula. Este comportamiento puede deberse a la morfología aglomerada del polvo T.M2. Como se ha observado en las micrografías de este polvo (Figura 4-37), éste está compuesto por aglomerados con tamaños de entre 1 y 3 micras, compuestos por partículas de titania de menor tamaño. Así, se puede comprender que se produzca una primera contracción del polvo a una temperatura más baja (820ºC), correspondiente a la sinterización de la titania fina que forma los aglomerados, y una segunda etapa de contracción a 1050ºC, relacionada con la sinterización de los propios aglomerados.

Finalmente, y a pesar de comenzar a densificar a una temperatura inferior que el polvo T.M1, al alcanzar los 1300ºC el polvo T.M2 alcanza una contracción del 14,5%, mientras que el polvo T.M1, que tiene un tamaño de partícula menor, densifica en mayor medida alcanzando un 17,5% de contracción.

4.2.3.2 Estudio de la eliminación de los aditivos orgánicos

Para determinar la temperatura de eliminación de los aditivos orgánicos se realizaron ensayos de termogravimetría, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 ºC/min hasta 1000ºC, con un mantenimiento de 1 hora. Estos ensayos se realizaron para definir la temperatura de debinding del ciclo de sinterización, hasta la cual se realizará un calentamiento a menor velocidad para evitar la formación de agujeros o grietas durante la evaporación de estos compuestos orgánicos.

Los análisis de TGA, en general, revelan 3 regiones de pérdida de masa que son fuertemente dependientes del tipo de polímero y la velocidad de calentamiento:

- La primera pérdida de masa por debajo de 200ºC está asociada con la vaporización del agua adsorbida.

- De aproximadamente 200 a 350ºC se produce una evolución rápida del ligante causada por una descomposición de éste y la consecuente formación de productos volátiles. Este hecho se evidencia por una pérdida importante de masa.

- La pérdida de masa final se cree que es debida a la oxidación de los residuos de carbono formados en la descomposición del ligante.

En la Figura 4-52 se muestran las curvas de termogravimetría del dispersante DM y los dos ligantes seleccionados en el apartado anterior para la formulación de las suspensiones con los polvos cerámicos: los ligantes LM3 y LM4.

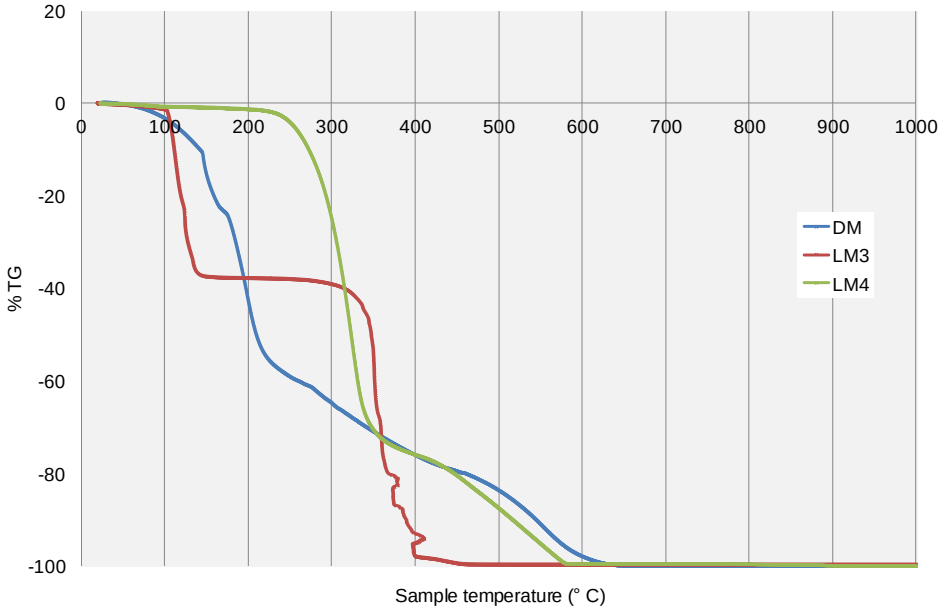


Figura 4-52. Curvas de termogravimetría del dispersante DM y los ligantes LM3 y LM4.

A simple vista se observa la clara diferencia de las curvas de los productos DM y LM3 respecto a la curva de LM4, ya que presentan una mayor pérdida de masa al inicio del ciclo térmico, por debajo de 200ºC. Esto se debe a que los productos DM y LM3 se encuentran disueltos, y por ello se produce la vaporización del agua. Si se observa la curva en este tramo, se deduce que la pérdida de masa producida en el caso del ligante LM3 es de aproximadamente un 40%. Esta pérdida corresponde con la cantidad total de agua indicada por el fabricante, de un 40% (concentración del 60%). En el caso del dispersante DM, el cambio en la pendiente de la curva de pérdida de masa se produce casi a un 60% de pérdida de masa. Este dato no corresponde con el dato ofrecido por el suministrador, que indica que la disolución contiene un 65% de masa activa, por tanto un 35% de agua. Esta diferencia se puede

deber a que además de la eliminación del agua, haya dado comienzo también la eliminación del ligante.

Tras la eliminación del agua adsorbida, se produce la descomposición de los ligantes y la oxidación de los residuos formados en la misma. En el caso de DM, la curva se prolonga a una menor velocidad hasta los 600ºC, produciéndose la pérdida total de masa, por tanto, su completa eliminación. El ligante LM3 comienza su descomposición aproximadamente a los 350ºC y finaliza por completo alrededor de los 400ºC. En la curva de descomposición del ligante LM4 en cambio se distinguen claramente las dos etapas de eliminación del ligante y sus residuos. La primera comienza a los 240ºC y se prolonga hasta los 350ºC, tras la cual se produce un cambio en la pendiente de la curva que culmina a los 570ºC con la eliminación total de toda la materia. La diferente descomposición de ambos ligantes se debe a su diferente composición, ya que el ligante LM3 se compone de una dispersión de polímeros acuosos, mientras el ligante LM4 es un éter de celulosa.

En conclusión, se ha observado que todos los aditivos orgánicos se eliminan en un rango de temperatura entre 400 y 600ºC, sin dejar ningún residuo tras su descomposición. Como es el dispersante DM el aditivo que requiere la mayor temperatura de eliminación, y es el aditivo empleado en todas las suspensiones formuladas, será el compuesto que determine la temperatura de debinding, que será de 600ºC.

4.2.3.3 Membranas no soportadas

Mediante la técnica de slip casting se prepararon piezas porosas con las suspensiones que mejor estabilidad presentaban para cada polvo. Se analizaron los tres polvos de alúmina del suministrador "A" (3 tamaños de partícula) y los polvos de titania T.M1 (polvo fino) y T.M2 (polvo grueso). Se estudió la evolución de la porosidad de las muestras a diferentes temperaturas mediante porosimetría de mercurio. Los datos obtenidos se compararon con los datos de porosidad medidos en compactos que contenían únicamente el polvo. Estos fueron compactados a 50 MPa.

- Al_2O_3 A.M1

En la siguiente tabla se resumen los datos de porosidad de las muestras obtenidas mediante compactación y slip casting para el polvo A.M1, a temperaturas comprendidas entre 1150ºC y 1400ºC y con un tiempo de mantenimiento durante cada ciclo térmico de 1 hora. El estudio se comenzó a 1150ºC ya que en las curvas de dilatometría se observó que es a esta temperatura a la que comienza a densificar el material. La suspensión utilizada para la obtención de muestras mediante slip casting fue la formada por un 70% de contenido en sólidos, a la que se le añadió un 2% de ligante LM3 y un 0,75% del dispersante DM.

Tabla 4-26. Densidad, porosidad y tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting y compactación sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M1.

	SLIP CASTING			COMPACTOS 50 MPa		
T (°C)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)
1150	-	-	-	2,292	41,3	0,11
1200	2,378	34,7	0,09	2,345	38,9	0,11
1225	-	-	-	2,468	36,3	0,10
1250	2,860	26,2	0,08	2,483	35,8	0,10
1300	3,064	21,5	0,08	2,178*	26,9	0,11
1350	3,173	18,9	0,08	-	-	-
1400	3,359	13,8	0,08	-	-	-

*Dato incoherente. Medida de densidad errónea del equipo.

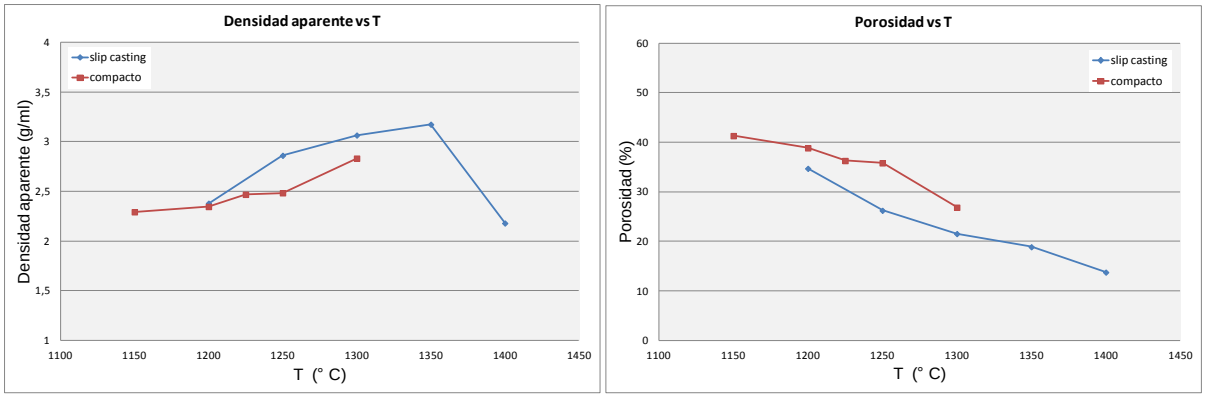


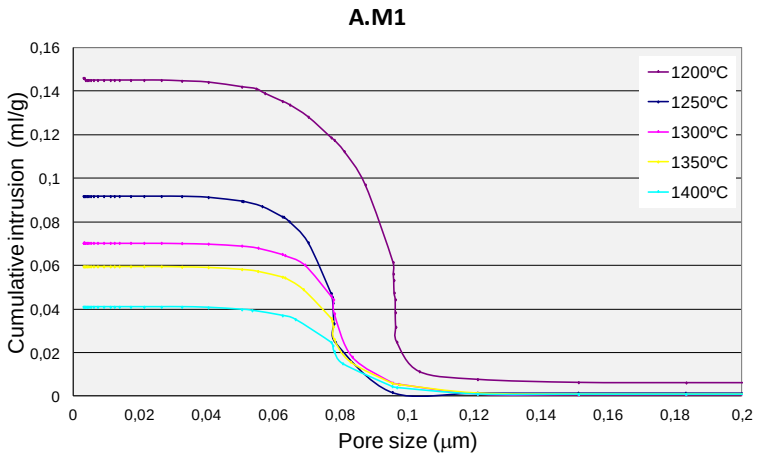
Figura 4-53. Densidad aparente y porcentaje de porosidad de las muestras con polvo A.M1 frente a la temperatura.

Si en la Tabla 4-26 se comparan los datos obtenidos tanto mediante slip casting como mediante compactación, se observa en primer lugar que la tendencia respecto a la temperatura es la misma, es decir, al aumentar la temperatura aumenta la densidad, y por tanto disminuye la porosidad (Figura 4-53). Esta tendencia se puede apreciar también en las curvas de porosimetría representadas en la Figura 4-54 (a). Como se puede observar, al aumentar la temperatura el valor de intrusión acumulada disminuye; esto significa que el volumen de mercurio que entra por gramo de muestra es menor, y por tanto es menor la porosidad.

Por otro lado, se observa que el tamaño de poro se mantiene constante en el rango de temperaturas analizadas. Esto también se puede observar en la Figura 4-54 (b), donde se representa el incremento de intrusión de mercurio dentro de la muestra en función del tamaño de poro. Al aumentar la temperatura el volumen de los picos disminuye, debido a una menor porosidad, pero las curvas no se desplazan en el eje x, el cual representa el tamaño de poro.

Si se comparan los porcentajes de porosidad en cada temperatura, se observa que en muestras compactadas la porosidad y el tamaño de poro son mayores que en muestras obtenidas mediante slip casting. En un principio, tal y como se ha comentado anteriormente, cabe esperar que debido a la presión aplicada durante la compactación y a la falta de aditivos orgánicos, tanto la porosidad como el tamaño de poro sean inferiores que en las muestras preparadas mediante slip casting, a las cuales no se les ha aplicado ninguna carga. El mayor tamaño de poro y la baja densidad aparente obtenida en las muestras compactadas tras los diferentes tratamientos térmicos, se debe a la dificultad para compactar polvos de tamaño de partícula fino, lo cual provoca una pobre densidad en verde.

Como se ha mencionado anteriormente, una de las características que deben cumplir las capas activas es la de presentar una porosidad elevada, pero que a su vez estén suficientemente sinterizadas. Para obtener una suficiente permeabilidad de la capa, hemos determinado que estas deben presentar al menos un 25% de porosidad, y ser lo más elevada posible a partir de este valor siempre que presente una buena densificación. Aunque se ha observado que a 1200ºC ya ha comenzado a densificar el material (compactos y dilatometría), se ha seleccionado 1250ºC como temperatura de sinterización, con el fin de asegurar una densificación y resistencia suficientes, obteniendo de este modo un 26% de porosidad y 0,08 μm de tamaño de poro.



(a)

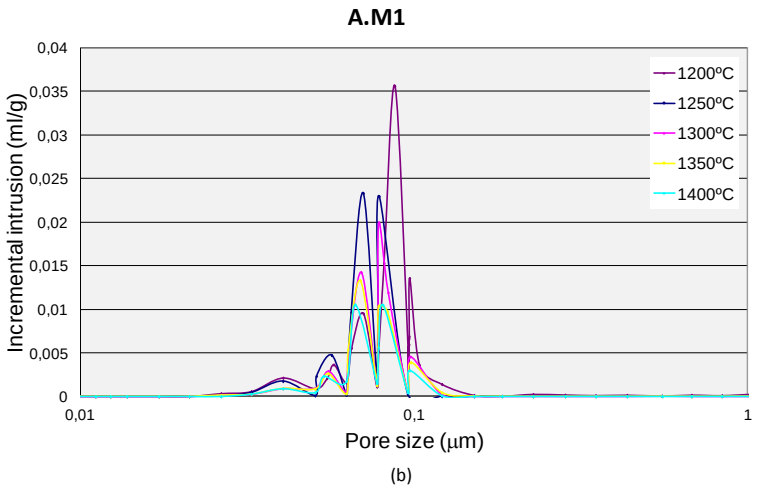


Figura 4-54. Curvas de intrusión acumulada (a) e intrusión incremental (b) de las muestras preparadas mediante slip casting y sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M1.

- Al_2O_3 A.M2

El rango de temperaturas seleccionado para estudiar la sinterabilidad y la evolución de la porosidad del polvo intermedio del suminstrador "A" fue desde los 1250ºC hasta los 1450ºC.

También para este polvo se compararon los datos de las muestras obtenidas mediante compactación y mediante slip casting. Para estas últimas se utilizó una suspensión de A.M2 de alta concentración en sólidos, un 80%, a la que también se le añadió un 2% de ligante LM3 y un 0.75% de dispersante DM.

En la Tabla 4-27 se muestran los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas, y en la Figura 4-55 se representan la densidad aparente y el porcentaje de porosidad en función de la temperatura. Como se puede observar, y tal y como ocurría con el polvo A.M1, al aumentar la temperatura aumenta la densidad, y por tanto, disminuye la porosidad. El mismo comportamiento se observa en la Figura 4-56 (a), donde se muestran las curvas de porosimetría correspondientes a la intrusión acumulada de las muestras preparadas mediante slip casting. Esta disminución de la porosidad es más acusada a partir de los 1350ºC, ya que a temperaturas comprendidas entre 1250 y 1350ºC no se observa una disminución significativa de la porosidad ni en las muestras de slip casting ni en el polvo compactado. Además, en las muestras compactadas, la densidad aparente apenas varía en las temperaturas ensayadas, lo que indica que en esas temperaturas aún no se ha alcanzado un buen grado de sinterización.

Tabla 4-27. Densidad, porosidad y tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting y compactación sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M2.

	SLIP CASTING			COMPACTOS 50 MPa		
T (°C)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)
1250	2,475	36,0	0,26	2,308	40,1	0,28
1300	2,490	33,7	0,25	2,279	39,9	0,31
1350	2,533	33,0	0,24	-	-	-
1400	2,688	30,9	0,25	-	-	-
1450	2,796	27,1	0,23	-	-	-

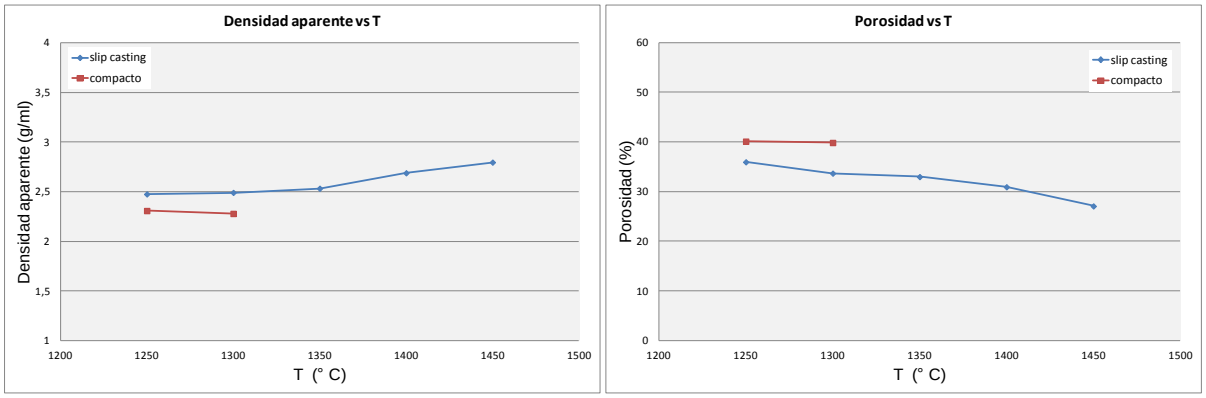


Figura 4-55. Densidad aparente y porcentaje de porosidad de las muestras con polvo A.M2 frente a la temperatura.

Por otro lado, no se aprecian grandes diferencias en el tamaño de poro al aumentar la temperatura, y se mantiene entre las 0,23 y 0,26 micras. En la Figura 4-56 (b) se muestra la distribución del tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting, en las que no se aprecían diferencias a las diferentes temperaturas estudiadas. En el caso del polvo compactado, el tamaño de poro que se ha medido es algo superior al obtenido mediante slip casting, y la porosidad también es algo mayor. Esto, al igual que ocurre en los compactos preparados con el polvo A.M1, también se debe a la pobre compactación de polvos con tamaño de partícula fino.

Debido a los resultados discutidos, se han seleccionado una temperatura de 1350ºC para sinterizar las capas activas de A.M2, presentando una porosidad del 33% y un tamaño de poro de 0,24 μm.

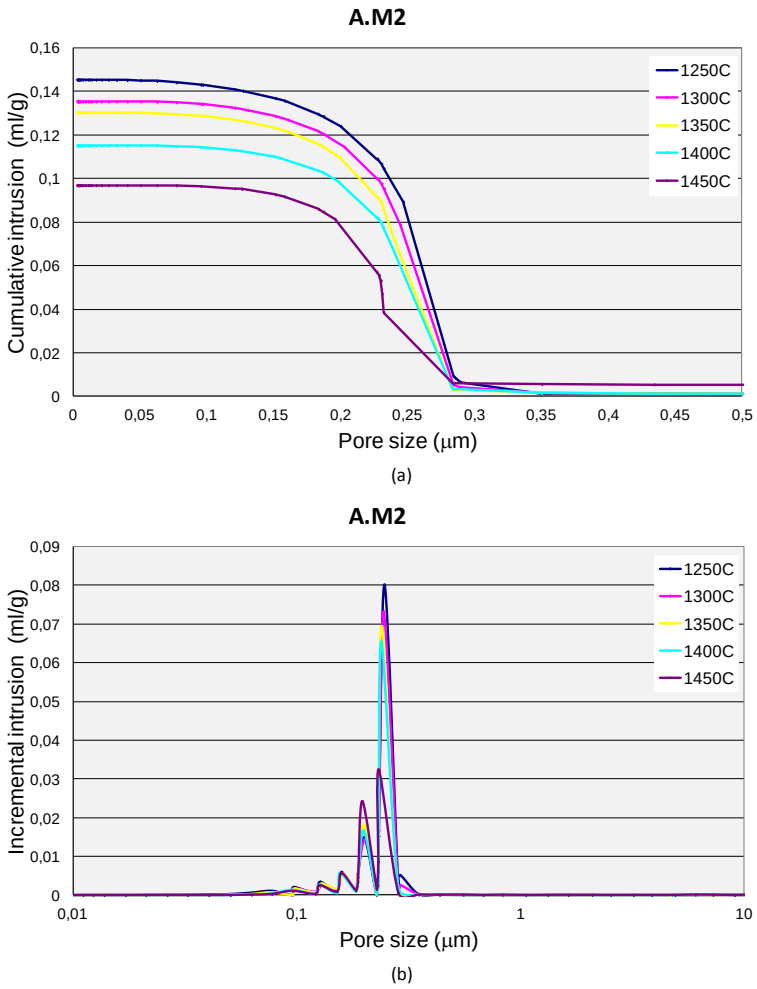


Figura 4-56. Curvas de intrusión acumulada (a) e intrusión incremental (b) de las muestras preparadas mediante slip casting y sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M2.

- Al_2O_3 A.M3

Para el estudio de la porosidad de las capas con polvo A.M3 se han realizado los mismos ensayos que con el polvo A.M2. La suspensión utilizada es la formada por un 65% de polvo, y un 1.5% de LM4 y un 1% de DM respecto a la cantidad de polvo. En la siguiente tabla y en las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos.

En primer lugar, si se comparan los valores obtenidos en slip casting con los de los compactos, en este caso si se observa que tanto el porcentaje de porosidad como el tamaño de poro son inferiores en las muestras compactadas. Debido al mayor tamaño de partícula de este polvo la compactación es mejor, obteniendo valores de densidad más elevados, al contrario de lo que ocurría con los polvos más finos, A.M1 y A.M2.

En este caso se observa que hasta los 1400ºC la porosidad disminuye lentamente, manteniéndose en valores en torno al 43-46%, pero al pasar a los 1450ºC se produce una caída brusca de la porosidad, llegando al 34%.

Tabla 4-28. Densidad, porosidad y tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting y compactación sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M3.

	SLIP CASTING			COMPACTOS 50 MPa		
T (°C)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)
1250	2,076	46,4	0,70	2,189	43,3	0,58
1300	2,119	45,3	0,69	2,167	43,7	0,63
1350	2,145	44,5	0,66	-	-	-
1400	2,178	43,5	0,69	-	-	-
1450	1,914*	34,2	0,69	-	-	-

*Dato incoherente. Medida de densidad errónea del equipo.

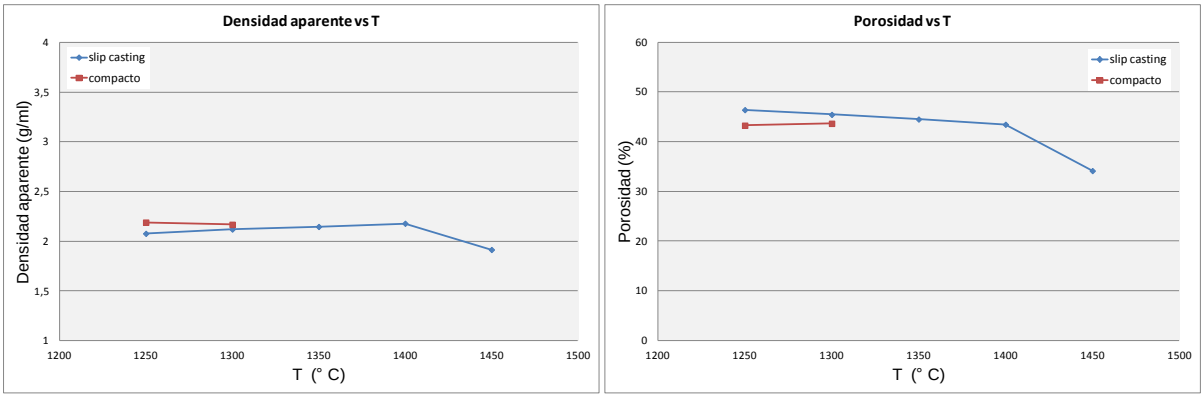


Figura 4-57. Densidad aparente y porcentaje de porosidad de las muestras con polvo A.M3 frente a la temperatura.

En las curvas de intrusión acumulada obtenidas mediante porosimetría (Figura 4-58 (a)), podemos verificar también que con este polvo la caída de la porosidad no es tan regular como con los polvos anteriores y que el salto más pronunciado se produce de 1400 a 1450ºC.

En cambio, si prestamos atención al tamaño de poro, este apenas sufre cambios a pesar del cambio de porosidad, y se mantiene entre 0.66 y 0,70 μm.

Por todo ello, se ha seleccionado la temperatura de 1400ºC para sinterizar las capas de A.M3 a la cual se obtiene un 43% de porosidad y un tamaño de poro de 0,69 μm.

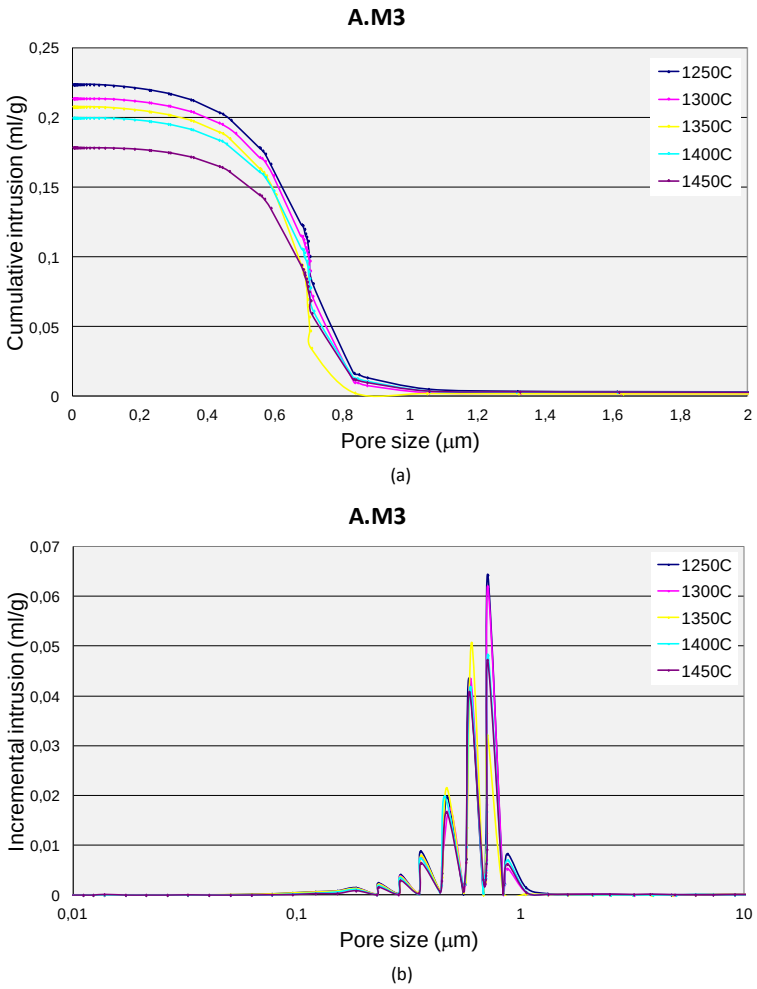


Figura 4-58. Curvas de intrusión acumulada (a) e intrusión incremental (b) de las muestras preparadas mediante slip casting y sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo A.M3.

A continuación se muestran tres gráficos comparativos de la evolución de la densidad aparente, el porcentaje de porosidad y el tamaño de poro de los tres polvos de alúmina con los que se ha realizado el estudio de slip casting, en función de la temperatura de sinterización empleada para cada muestra.

Para una misma temperatura, se observa que el polvo A.M1 es el que más densifica, y por tanto, el que menor porcentaje de porosidad presenta. Por otro lado, el polvo A.M3 es el que menor densidad aparente presenta y por tanto tiene una mayor porosidad. El polvo A.M2, el de tamaño de partícula intermedio, presenta características intermedias respecto a los otros dos polvos.

En cuanto al tamaño de poro, en primer lugar se observa que apenas varía con la temperatura en ninguna de las muestras. En cambio, se ve claramente el efecto del tamaño de partícula en el tamaño de poro. De este modo, con el polvo A.M1 se obtiene el tamaño de poro más fino, entorno a las 0,8 μm. Con el polvo de tamaño de partícula intermedio A.M2, el tamaño de poro aumenta hasta las 0,25 μm aproximadamente, y finalmente, con el polvo A.M3, el más grueso de los tres, se consigue el tamaño de poro más grueso, cercano a las 0,7 μm. Por tanto, tras la deposición de suspensiones con

estos tres polvos de Al_2O_3, se espera obtener capas de microfiltración con tres tamaños de poro diferentes dentro del rango de la microfiltración.

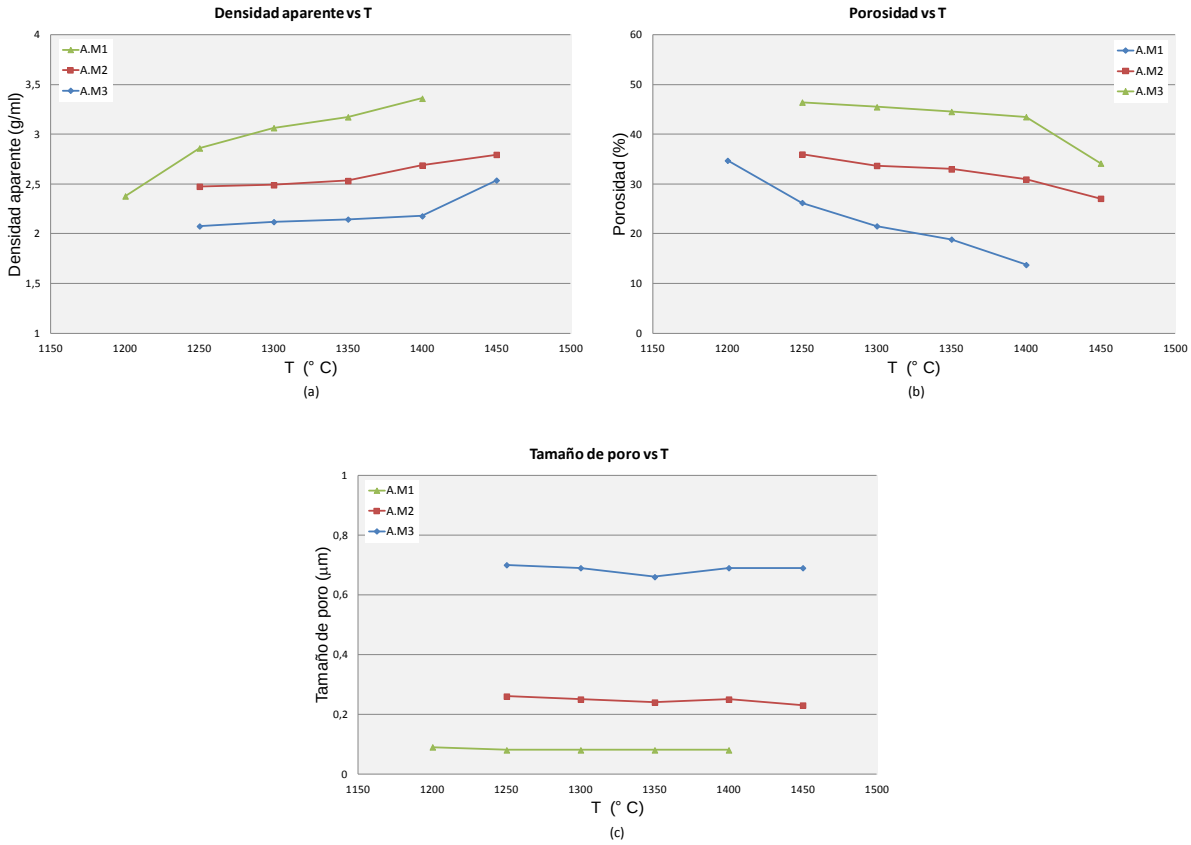


Figura 4-59. Evolución de la densidad aparente (a), la porosidad (b) y el tamaño de poro (c) de los tres polvos de alúmina en función del tiempo.

❖ TiO_2 T.M1

Para estudiar la porosidad respecto a la temperatura de los polvos de titania, se seleccionó un rango de temperaturas inferior a las que se utilizó con las alúminas. Como se ha visto en el apartado 4.2.3.1 referente a los ensayos de dilatometría, la densificación de estos materiales se produce entre 950 y 1050 ºC. Por ello, las temperaturas estudiadas han sido 900, 950, 1000 y 1050ºC.

El análisis de los polvos más finos se realizó con el polvo T.M1, y para ello se utilizó una suspensión con un 50% de polvo, 2% de LM3 y 0,75% de DM.

Tabla 4-29. Densidad, porosidad y tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting y compactación sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo T.M1.

	SLIP CASTING			COMPACTOS 50 MPa		
T (°C)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)
900	2,191	46,0	0,12	-	-	-
950	2,218	45,6	0,11	2,366	41,8	0,10
1000	2,262	45,6	0,12	2,386	42,1	0,13
1050	2,421	40,7	0,14	-	-	-

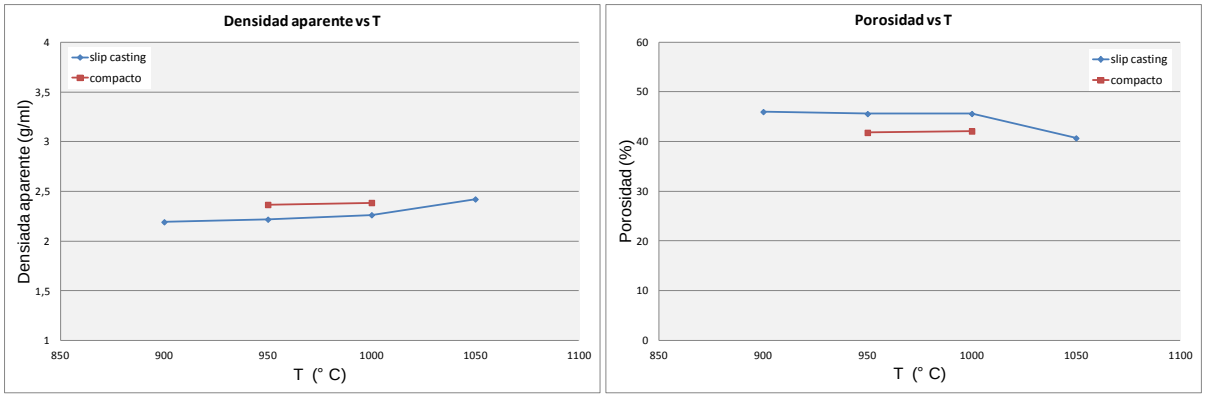


Figura 4-60. Densidad aparente y porcentaje de porosidad de las muestras con polvo T.M1 frente a la temperatura.

Como se puede observar en la Tabla 4-29 y en la Figura 4-60, en temperaturas comprendidas entre los 900 y 1000ºC ni la porosidad ni el tamaño de poro sufren modificaciones, manteniéndose en torno al 45% de porosidad y un tamaño de poro de 0.12 μm. Esta estabilidad también se observa en las muestras obtenidas mediante compactación, dónde el porcentaje de porosidad se mantiene en el 42%. Al aumentar la temperatura hasta los 1050ºC se produce una caída evidente del porcentaje de porosidad hasta el 40% y un crecimiento del poro hasta las 0.14 μm.

En las siguientes figuras se observa la evolución de la porosidad y del tamaño de poro en muestras obtenidas mediante slip casting a diferentes temperaturas de sinterización. Tanto en la gráfica de intrusión acumulada (a) como en la de intrusión incremental (b) se ve claramente que mientras que las curvas de las temperaturas a 900, 950 y 1000ºC poseen las mismas características, la curva correspondiente a 1050ºC es diferente. En la representación de la intrusión acumulada, se observa que la porosidad de la muestra es menor porque la cantidad de mercurio total que penetra por gramo de muestra es claramente inferior. Por otro lado, la pendiente de la curva está desplazada a la derecha, a tamaños de partículas más elevados, al igual que en la representación de la intrusión incremental. Por consiguiente, a diferencia de la alúmina, hay crecimiento del tamaño de los poros, que posiblemente está asociado a un engrosamiento de granos.

Por tanto, el estudio de las capas activas con polvo T.M1 se hará utilizando una temperatura de sinterización de 1050ºC, a la cual se observan indicios de densificación, pero aún se obtienen elevados porcentajes de porosidad (40%) y un tamaño de poro de 0,14 μm.

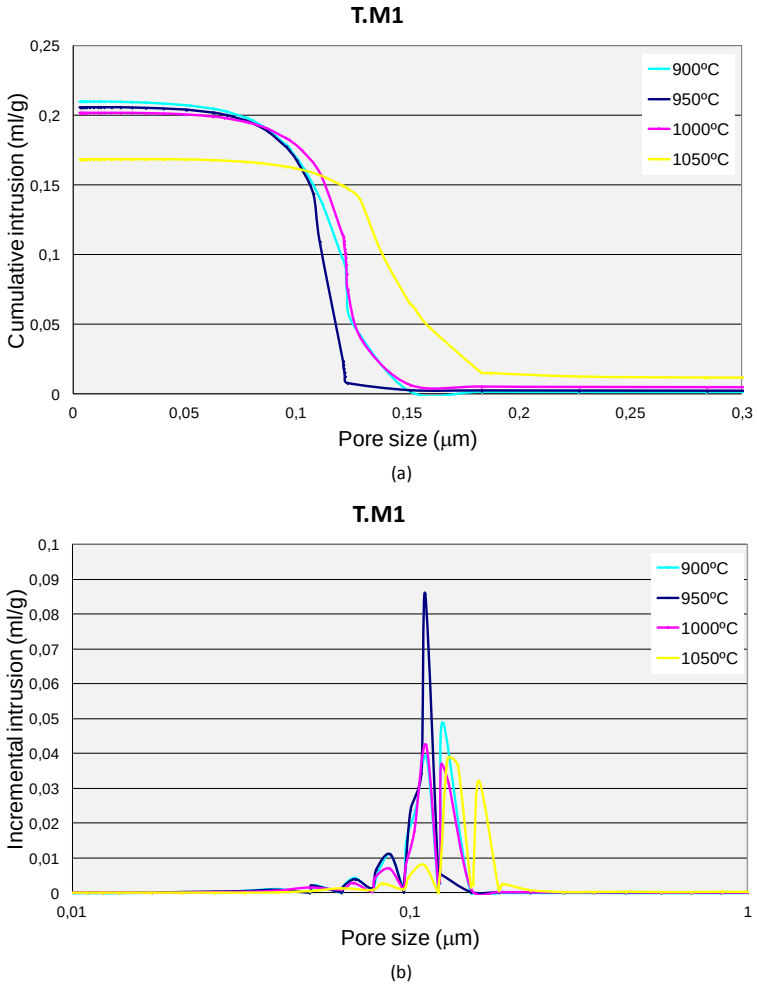


Figura 4-61. Curvas de intrusión acumulada (a) e intrusión incremental (b) de las muestras preparadas mediante slip casting y sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo T.M1.

❖ TiO_2 T.M2

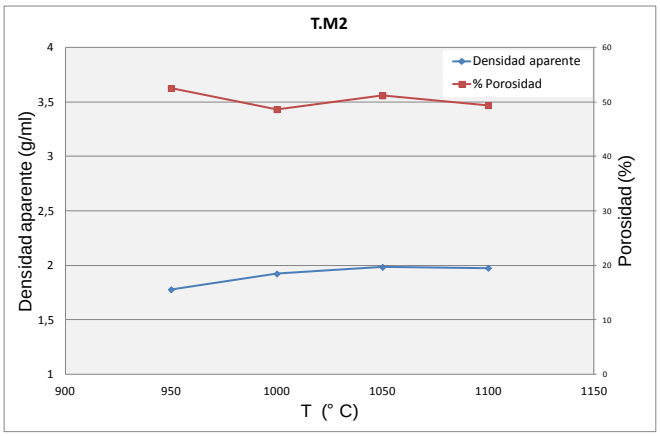
Con el polvo grueso de titania se analizaron las muestras a temperaturas algo superiores, comprendidas entre los 950 y 1100ºC, y tan solo mediante ensayos de slip casting. La suspensión utilizada fue la siguiente: 60% polvo, 2% de ligante LM3 y 0,75% de dispersante DM.

Como se puede observar en la Tabla 4-30, se produce un aumento de la densidad aparente de 950 a 1000 ºC, que conlleva un descenso de la porosidad. Esta densificación ocurre a la misma temperatura a la cual se observó el comienzo de contracción en el ensayo de dilatometría de este polvo (Figura 4-51 (b)). Entre 1000 y 1100ºC la densidad y el porcentaje de porosidad apenas varían, pero si se

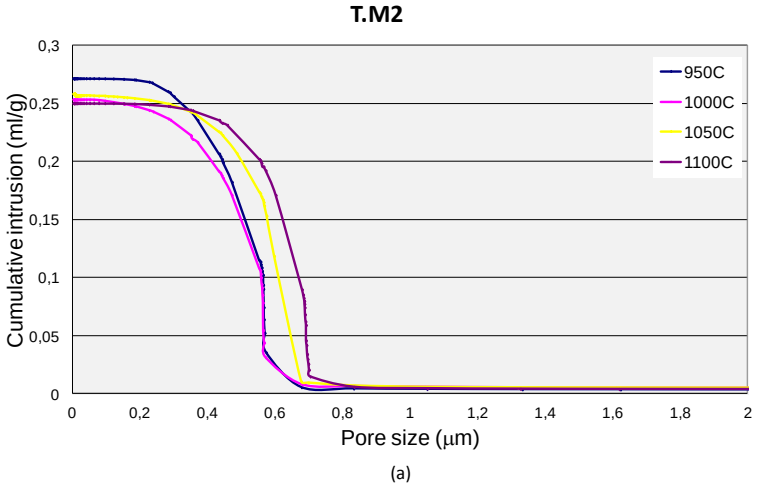
observa un aumento acusado del tamaño de poro, desde las 0,53 μm hasta las 0,65 μm, lo cual además de indicar un posible crecimiento de grano, puede ser una evidencia de que a estas temperaturas se produce la transformación de fase de anatasa a rutilo.

Tabla 4-30. Densidad, porosidad y tamaño de poro de las muestras preparadas mediante slip casting y compactación sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo T.M2.

	SLIP CASTING		
T (°C)	Densidad aparente (g/ml)	Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)
950	1,778	52,5	0,53
1000	1,922	48,6	0,53
1050	1,984	51,2	0,59
1100	1,975	49,4	0,65



Este cambio en la porosidad y el tamaño de poro lo podemos observar también en las siguientes figuras correspondientes a los ensayos de porosimetría de mercurio.



(a)

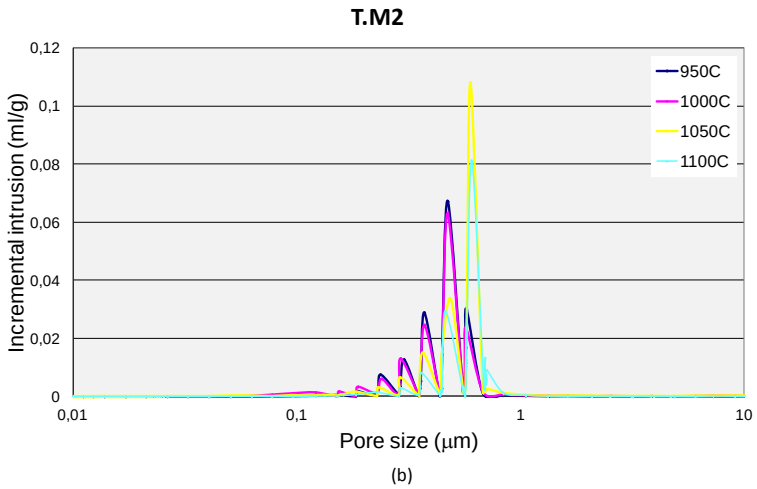


Figura 4-62. Curvas de intrusión acumulada (a) e intrusión incremental (b) de las muestras preparadas mediante slip casting y sinterizadas a diferentes temperaturas, con el polvo T.M2.

4.2.3.4 Conclusiones y ciclo de sinterización

En la Tabla 4-31 se detallan las temperaturas seleccionadas para cada polvo, así como las características de porosidad obtenidas mediante slip casting para dichas temperaturas. La temperatura de sinterización necesaria para cada polvo aumenta en función del tamaño de partícula, tanto en los polvos de alúmina como en los de titania. También se observa que el porcentaje de porosidad obtenido es mayor cuanto mayor es la granulometría, si bien los valores en los polvos de titania son claramente mayores. Por otro lado, se ha comprobado que partiendo de diferentes tamaños de partícula se han conseguido membranas con 3 tamaños de poro diferentes. Uno de ellos en torno a 0,1 μm (A.M1 y T.M1), otro intermedio, alrededor de 0,25 μm (A.M2), y por último uno más grueso cercano a las 0,7 μm (A.M3 y T.M2).

Con los polvos del fabricante "B" no se realizó el estudio de capas no soportadas, pero debido a su similitud en el tamaño de partícula con los polvos A.M1 y A.M3, se seleccionaron también las temperaturas de 1250 y 1400ºC para los polvos B.M1 y B.M3 respectivamente.

Finalmente, tras estudiar la sinterabilidad de los polvos, la descomposición de los aditivos orgánicos y la porosidad de las capas no soportadas en función de la temperatura, se diseñó el ciclo de sinterización empleado para las capas de microfiltración.

Tabla 4-31. Temperatura de sinterización de las capas de microfiltración y porosidades obtenidas mediante slip casting.

Polvo	T (°C)	%Porosidad	Tamaño medio de poro(µm)
A.M1	1250	26,24	0,08
A.M2	1350	32,99	0,24
A.M3	1400	43,49	0,69
B.M1	1250	-	-
B.M3	1400	-	-
T.M1	1050	40,72	0,14
T.M2	1100	49,38	0,65

En la Figura 4-63 se muestra el ciclo de sinterización, donde podemos distinguir dos etapas durante el calentamieto. Una etapa más lenta, a 3ºC/min hasta la T1, correspondiente a la temperatura de debinding que en este caso será de 600ºC, y una etapa con un calentamiento más rápido, a 5ºC/min hasta la temperatura de sinterización seleccionada para cada polvo (T2). A continuación se ha incluido un tiempo de mantenimiento correspondiente a 60 minutos para asegurar que toda la membrana alcance la temperatura seleccionada. Y por último, una etapa de enfriamiento también a 5ºC/min hasta temperatura ambiente.

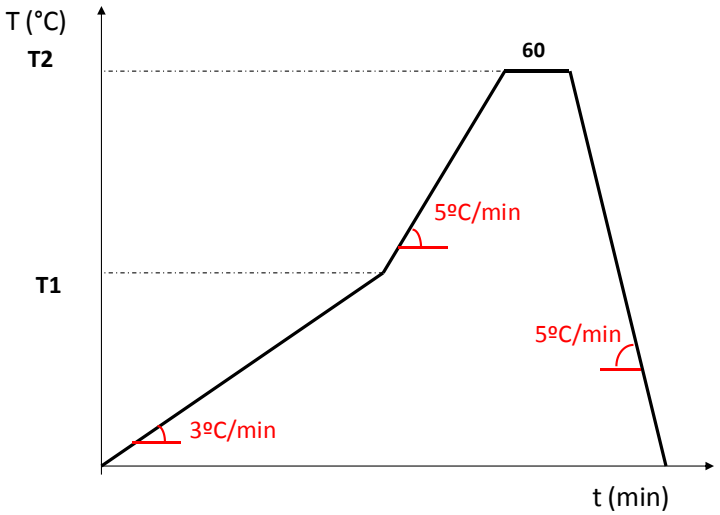


Figura 4-63. Ciclo de sinterización de las capas de microfiltración.

4.2.4 MEMBRANAS CERÁMICAS MONOCANAL: DIP COATING

Las suspensiones que mejores resultados de estabilidad proporcionaron fueron depositadas sobre membranas cerámicas monocanal comerciales. Se depositaron capas de alúmina sobre soportes comerciales de alúmina y capas de titania sobre soportes comerciales de alúmina/titania, con el único criterio de obtener membranas con la composición química más uniforme.

La deposición de las capas se realizó sobre soportes monocanal de 50 mm de altura y mediante la técnica de dip coating, utilizando diferentes velocidades de inmersión y extracción, y tiempos de mantenimiento. Una vez aplicada la capa se dejaron secar a temperatura ambiente o a temperatura controlada en una estufa durante 24 horas, y posteriormente se sinterizaron a las temperaturas seleccionadas para cada caso.

Finalmente las membranas se cortaron y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, donde se analizó el aspecto superficial de la capa y su espesor.

De este modo se realizaron los primeros ensayos y un primer estudio sobre la deposición de las capas, donde se analizó la influencia de la formulación de las suspensiones (contenido en polvo, tipo y porcentaje de ligante, porcentaje de dispersante), la influencia de los parámetros de dip coating (velocidad de inmersión y extracción, tiempo de mantenimiento) y también el tipo de secado (libre o temperatura controlada).

4.2.4.1 Capas activas Al_2O_3

4.2.4.1.1 A.M1

Inicialmente se aplicaron capas con 3 de las suspensiones más estables para el polvo A.M1. Estas suspensiones son las formadas por un 20% de polvo y un 0.5% de dispersante DM, y se varió el tipo y la proporción de ligante: un 2% de LM1, y un 2% y 4% de LM3.

En la Tabla 4-32 se muestran los ensayos más relevantes y las condiciones en las que se llevaron a cabo.

Como se puede observar, en todos los casos se utilizó una velocidad de llenado y de vaciado de 20 mm/min, y el tiempo de mantenimiento fue diferente dependiendo del tipo de ligante. También fue diferente la temperatura de secado. En la suspensión con LM1 el tiempo de mantenimiento fue de 10 segundos y el secado se realizó a temperatura ambiente, mientras que con el ligante LM3 las suspensiones se mantuvieron durante 30 segundos y se secaron a 70ºC, con el fin de conseguir un secado más homogéneo. En todos los casos las capas se sinterizaron a 1250ºC.

Tabla 4-32. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con el polvo A.M1, espesores y aspecto superficial de las capas.

ID	% A.M1	%LM1	%LM3	%DM	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 4	20	2	-	0,5	20	10	20	Ambiente
SA 55	20	-	2	0,5	20	30	20	70
SA 63	20	-	4	0,5	20	30	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SA 4	40-55	Agujeros y descascarillamiento
SA 55	35-50	Grietas
SA 63	70-75	Grietas

En la Figura 4-64 se muestran las micrografías de la superficie de la membrana SA 4, la cual corresponde a la capa preparada con la **suspensión con LM1**. En ellas se pueden ver algunos defectos, especialmente agujeros y zonas en las que la capa parece descascarillada. El aspecto de estos descascarillados sugiere una baja consistencia de la capa durante el secado, y los microagujeros una eliminación repentina de los aditivos orgánicos, si bien los agujeros no son muy abundantes. Se comprobó también que la adhesión de la capa al soporte es buena y se midió un espesor de la capa depositada de unas 40-55 µm.

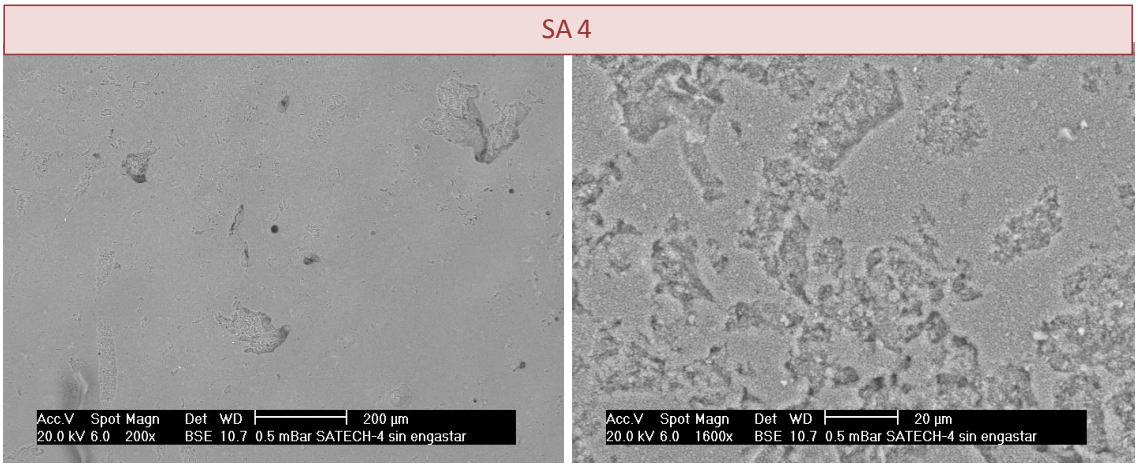


Figura 4-64. Micrografías de la capa SA 4.

En la Figura 4-65 se muestran las micrografías correspondientes a las capas preparadas con suspensiones que contienen el **ligante LM3**. Concretamente se muestra en cada caso el aspecto superficial de la capa y un corte transversal de la membrana, donde se aprecia el espesor de la capa. Si comparamos el aspecto de la capa obtenida con el ligante LM1 (SA4) con la del ligante LM3 con la misma concentración (SA55), podemos apreciar que a pesar de tener espesores muy parecidos, este

último en lugar de tener microagujeros, está lleno de macrogrietas. Estas macrogrietas pueden deberse a un espesor excesivo de las capas. Qiu et al. [167] señalan que para obtener capas libres de defectos es necesario superar un espesor mínimo que cubra toda la superficie del soporte, y no sobrepasar un espesor crítico, sobre el cual se genera un agrietamiento espontáneo de las capas independientemente de la velocidad de secado. Además, este espesor a partir del cual se produce el agrietamiento aumenta casi de manera lineal a medida que aumenta el tamaño de partícula. Por tanto, cuanto más finas son las partículas que se van a depositar, más bajo es este espesor crítico. En el estudio que describe Qiu, realizado con membranas preparadas con polvo de circonia, proponen el empleo o el aumento de contenido de aditivos orgánicos para mejorar la resistencia a la fractura de la capa y así aumentar el espesor crítico de agrietamiento, logrando sus mejores resultados empleando derivados de celulosa. Es por ello que se decidió aumentar el **contenido de ligante** hasta un 4%, pero debido probablemente a un aumento excesivo de la viscosidad de la suspensión, las capas fueron demasiado gruesas, 70-75 μm, y las grietas también aumentaron en tamaño.

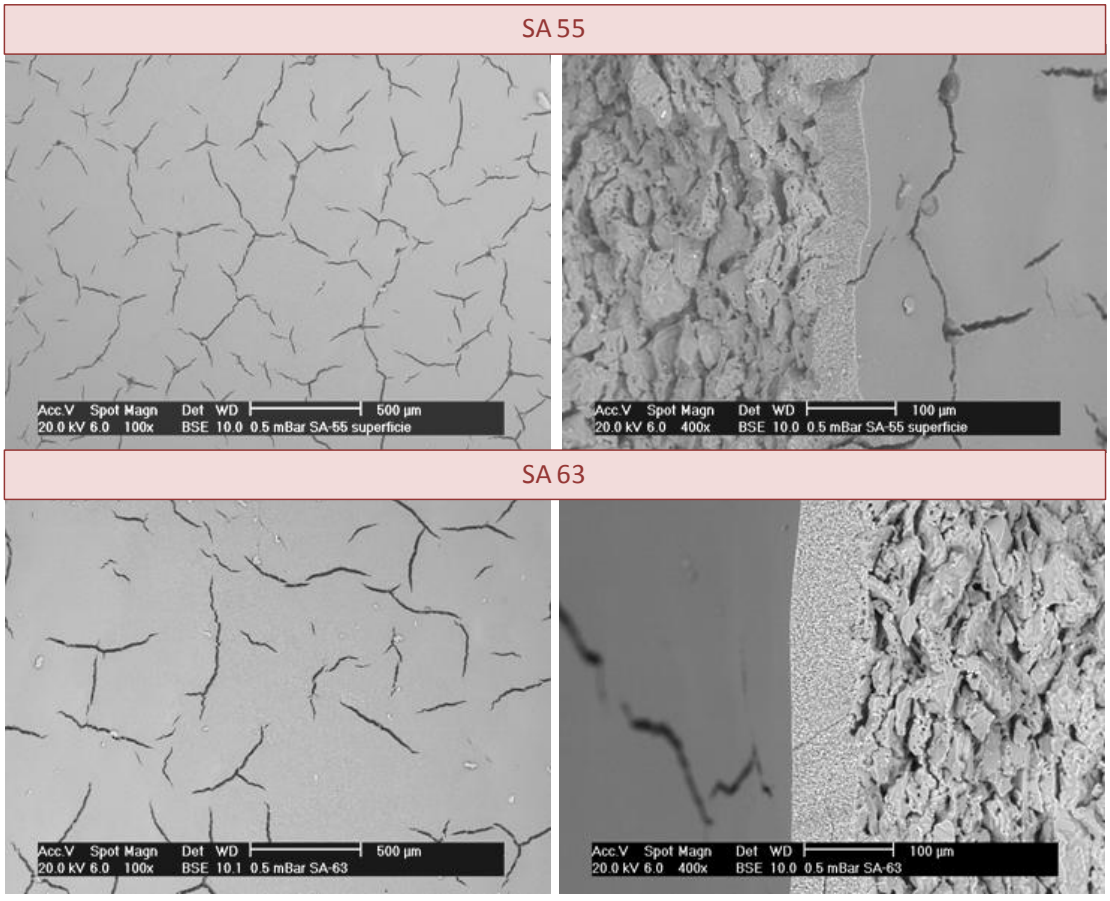


Figura 4-65. Micrografías de las capas SA55 y SA63.

A pesar del agrietamiento, el aspecto superficial de las capas con ligante LM3 fue mejor que el de las capas con ligante LM1. Por tanto, con el objetivo de eliminar las grietas formadas tras la aplicación

de suspensiones que contienen LM3, se añadió a estas suspensiones dos **aditivos reológicos**: RM1, consistente en una preparación hidrocoloidal que actúa como estabilizador de suspensiones y evita el agrietamiento de las capas y PM1, un plastificante cuya composición es la de un éter de celulosa. De este modo se trató de aumentar la plasticidad de las capas y su resistencia al agrietamiento.

Estos aditivos se añadieron en un bajo porcentaje para evitar un gran aumento de la viscosidad, y por tanto un aumento excesivo del espesor. Concretamente se añadió un 0.15% respecto al contenido de polvo en la suspensión con un 2% de LM3, y se analizó su influencia en la estabilidad de la suspensión antes de ser aplicada. En la Figura 4-66 se muestran las curvas de decantación. Se partía de una muy buena estabilidad de la suspensión, con una decantación inferior al 3% tras 120 minutos de ensayo. La adición de RM1 no influye en la estabilidad de la suspensión, mientras que el plastificante PM1 incluso la mejora, sin mostrar decantación alguna tras finalizar el ensayo.

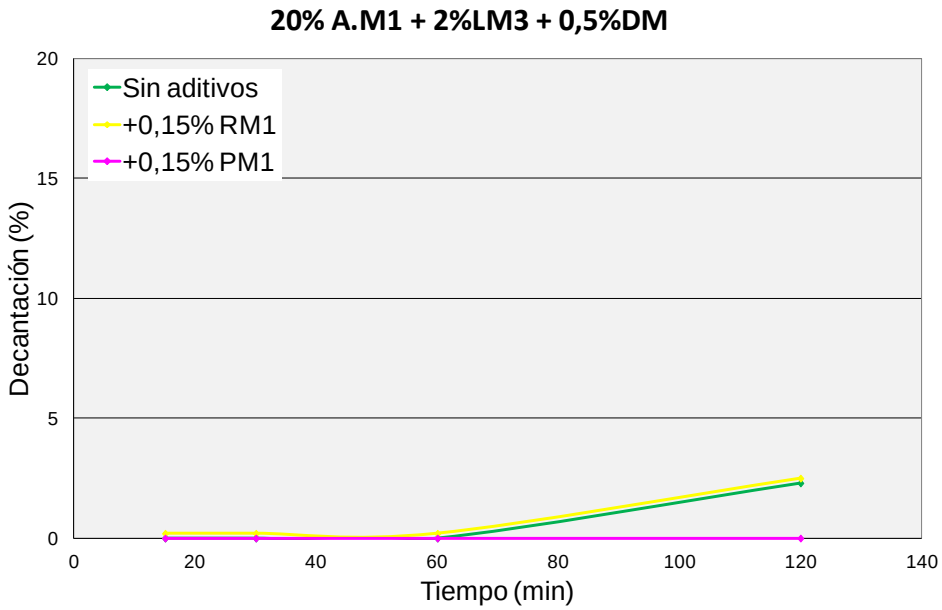


Figura 4-66. Curvas de decantación de la suspensión con un 2% de ligante LM3, con y sin aditivos reológicos.

Por tanto, se realizaron ensayos de dip coating con estas dos nuevas suspensiones en las mismas condiciones que con la misma suspensión antes de ser modificada.

Tabla 4-33. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con los aditivos RM1 y PM1, y espesor y aspecto superficial de las capas.

ID	% A.M1	%LM3	%DM	%RM1	%PM1	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 66	20	2	0,5	0,15	-	20	30	20	70
SA 67	20	2	0,5	-	0,15	20	30	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SA 66	40-80	Grandes aglomerados
SA 67	40-55	Bueno

En las micrografías que se muestran a continuación se puede ver el aspecto de estas capas. En el caso de la suspensión con un 0,15% de RM1 la mejoría es evidente, ya que no se observan macrogrietas, pero en lugar de ello encontramos zonas en las que la capa parece estar despegada. Estos defectos se encuentran a lo largo de toda la capa en zonas puntuales, y parece deberse a aglomerados del material. En cambio, al utilizar el plastificante PM1, se han eliminado todos los defectos y no se han generados nuevos. Las capas tienen buen aspecto y son homogéneas en cuanto al espesor, mostrando un ligero aumento de unas 5 micras con respecto a la misma capa sin aditivos. Este aumento del espesor se debe, tal y como se ha comentado anteriormente, al aumento de la viscosidad que conlleva un aumento del contenido de los aditivos orgánicos. Los únicos defectos aislados que se observan son algunos agujeros superficiales, probablemente debido a burbujas que se han podido formar durante la preparación de la suspensión.

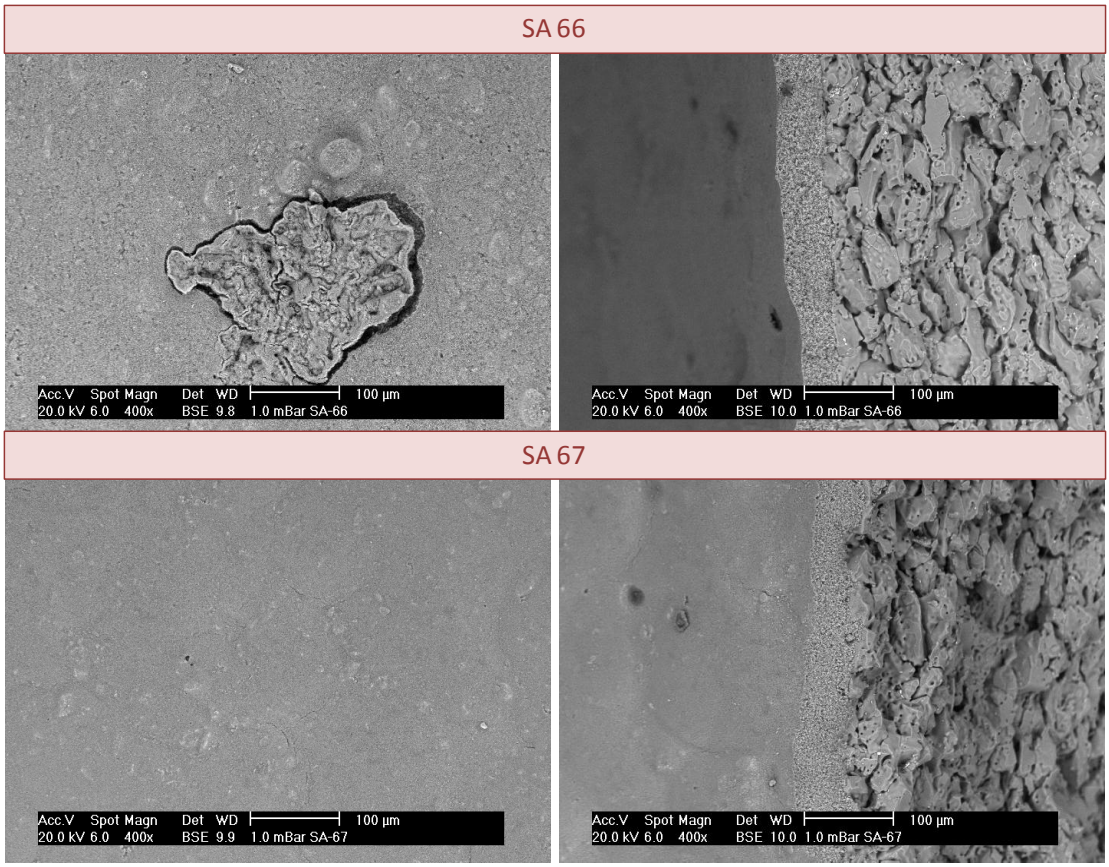


Figura 4-67. Micrografías de las capas SA66 y SA67.

4.2.4.1.2 B.M1

Al igual que con el polvo fino del suministrador "A", con este también se realizaron coatings con suspensiones que contienen los ligantes LM1 y LM3, en las formulaciones que mejores resultados de estabilidad proporcionaron.

En la siguiente tabla se resumen los ensayos más relevantes y las condiciones en que se llevaron a cabo. Con el ligante LM1 se estudió la influencia del contenido de polvo en la suspensión, el tiempo de mantenimiento durante el dip coating y la velocidad de extracción del soporte de la suspensión. Con el ligante LM3 en cambio, se realizaron ensayos variando el contenido de ligante, la velocidad de inmersión y el tiempo de mantenimiento.

Tabla 4-34. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con el polvo B.M1, espesor y aspecto superficial de las capas.

ID	% B.M1	%LM1	%LM3	%DM	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 20	10	2	-	0,5	20	0	20	Ambiente
SA 21	10	2	-	0,5	20	10	20	Ambiente
SA 5	15	2	-	0,5	20	0	20	Ambiente
SA 2	15	2	-	0,5	20	10	20	Ambiente
SA 24	20	2	-	0,5	20	0	20	Ambiente
SA 25	20	2	-	0,5	20	0	60	Ambiente
SA 23	20	2	-	0,5	20	10	60	Ambiente
SA 46	20	-	2	0,5	20	30	20	70
SA 47	20	-	2	0,5	20	60	20	70
SA 48	20	-	2	0,5	80	60	20	70
SA 49	20	-	4	0,5	20	30	20	70
SA 50	20	-	4	0,5	20	60	20	70
SA 51	20	-	4	0,5	80	60	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial	ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SA 20	15-25	Bueno	**SA 46**	40-50	Bueno
SA 21	20-35	Agujeros	**SA 47**	50-70	Bueno
SA 5	50-70	Grietas	**SA 48**	55-70	Bueno
SA 2	70-90	Grietas	**SA 49**	5-20	Bueno
SA 24	75-85	Grietas	**SA 50**	40-50	Bueno
SA 25	40-60	Bueno	**SA 51**	65-75	Alguna grieta
SA 23	40-60	Alguna grieta			

En primer lugar se comparó el **efecto del contenido en sólidos** en las suspensiones con el ligante LM1, en ensayos con un tiempo de mantenimiento de 0 segundos. Estos ensayos son los denominados SA 20, 5 y 24, y el contenido en sólidos fue del 10, 15 y 20% respectivamente. Se observó que en todos los casos el aspecto superficial de las capas fue mucho mejor que el de la capa aplicada con el mismo ligante con el povlo A.M1, y no se observaron agujeros ni zonas descascarilladas.

Como se puede observar en la Tabla 4-34, al aumentar el contenido en sólidos aumenta el espesor de la capa aplicada, tal y como era de esperar tras el estudio realizado de su efecto en la viscosidad. Con el contenido en sólidos más bajo (SA20) el espesor fue de entre 15 y 25 μm, y el aspecto superficial fue bueno ya que no presentaba defectos. Pero al aumentar el contenido en sólidos en un 5%, este espesor se disparó hasta llegar a las 70 micras (SA 5) y esto generó la aparición de microgrietas. Con un 20% de sólidos (SA24) el crecimiento de la capa aplicada no fue tan acusado y se mantuvo en torno a las 80 μm.

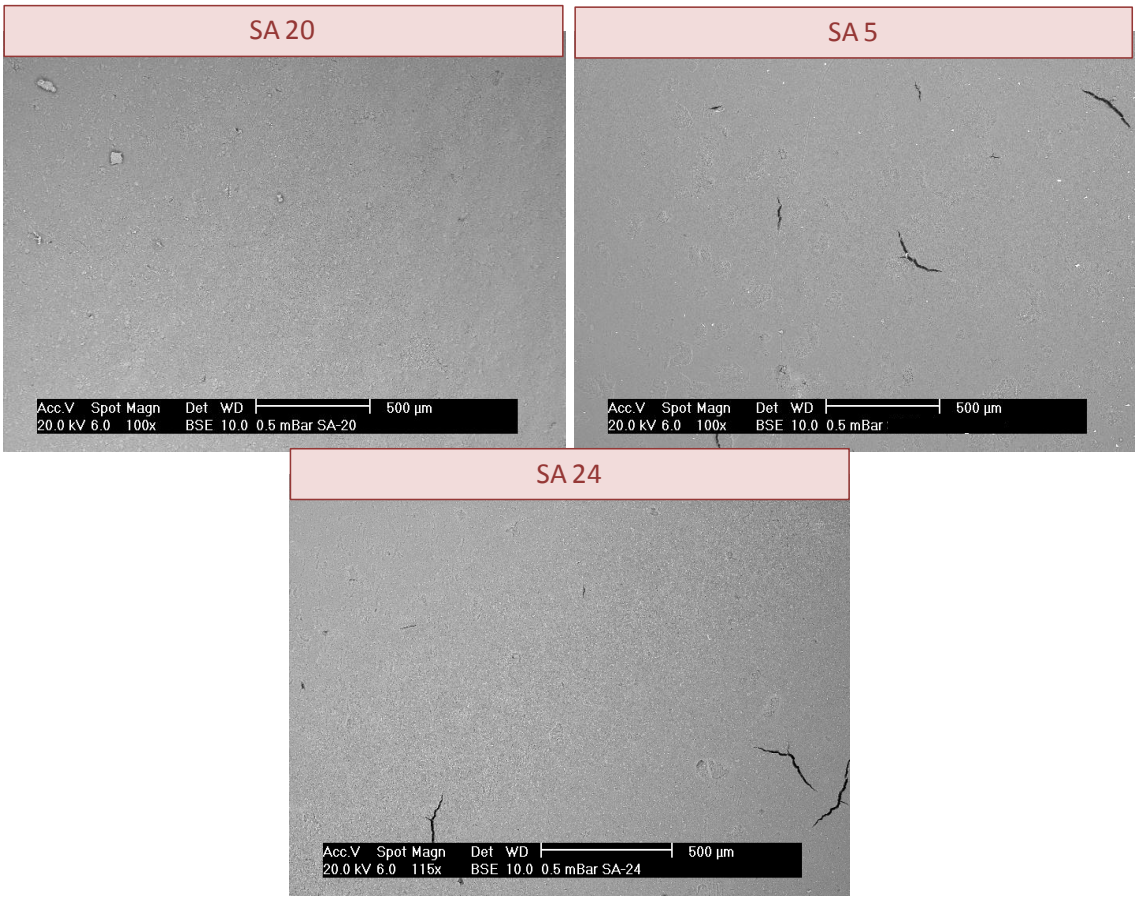


Figura 4-68. Micrografías del aspecto superficial de las capas SA20, SA5 y SA24.

Por tanto, se observa una ralentización del crecimiento de la capa a partir del 15% del contenido en sólidos. Este comportamiento puede justificarse teniendo en cuenta el cambio de la fuerza de

capilaridad que ejerce la porosidad del soporte sobre la suspensión durante la formación de la capa. El crecimiento de la capa es más rápido hasta alcanzar una cobertura completa del soporte, cuando la fuerza de capilaridad es mayor. Al alcanzar su saturación, la fuerza de capilaridad disminuye y el crecimiento de la capa se da a una velocidad menor [166, 168]. Por tanto, aunque al aumentar el contenido de polvo, y por tanto la viscosidad, conseguimos capas más gruesas, este crecimiento no será tan acusado debido a la disminución de la fuerza de capilaridad que el soporte ejerce sobre la suspensión a partir de un espesor concreto.

Por otro lado, con estas suspensiones también se estudió la influencia de dos de los parámetros de dip coating, como son **el tiempo de mantenimiento y la velocidad de extracción o vaciado**.

Se aumentó el tiempo de mantenimiento de 0 a 10 segundos en las suspensiones con un 10 y un 15% de contenido en sólidos (SA 20, 21, 5 y 2). En la Figura 4-69 se muestra el aspecto de las capas obtenidas para los dos contenidos en sólidos.

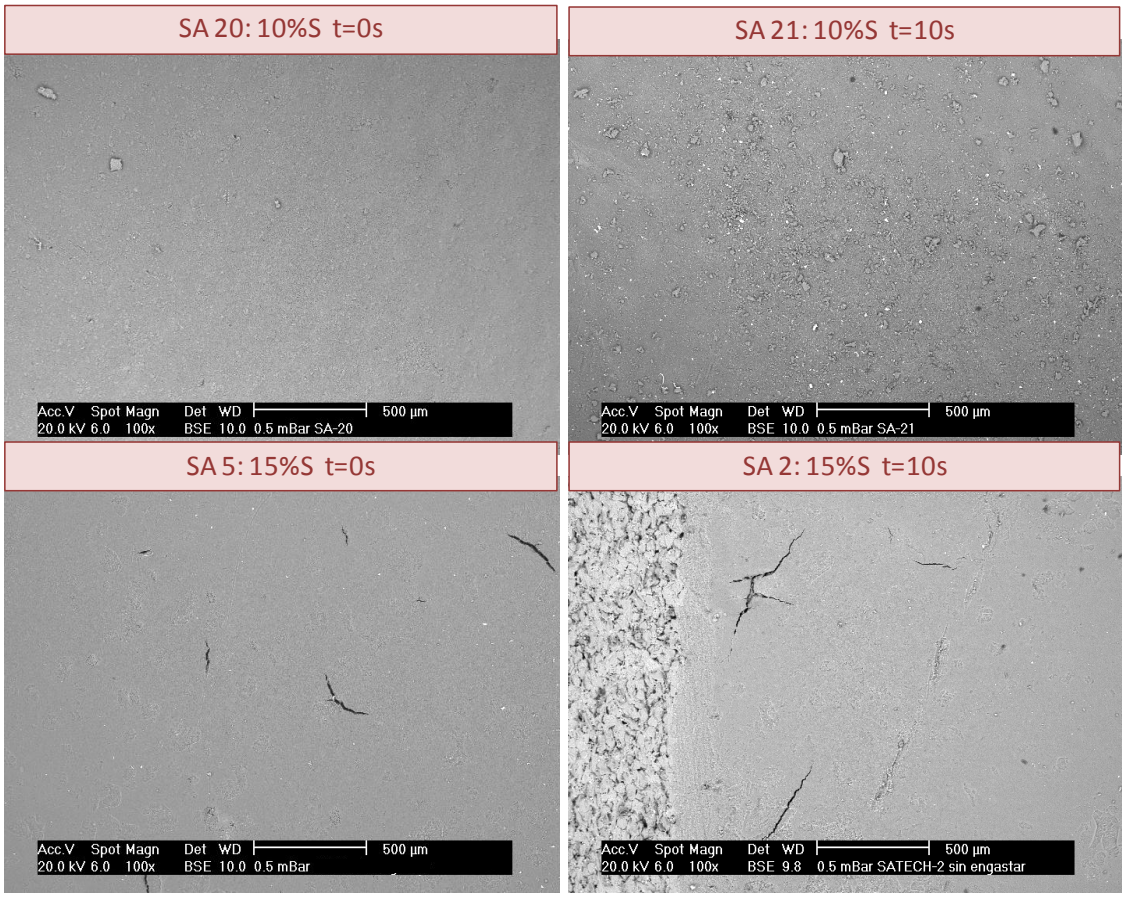


Figura 4-69. Micrografías del aspecto superficial de las capas SA20, SA21, SA5 y SA2, donde se varía el tiempo de mantenimiento en función del contenido de sólidos.

Al aumentar el tiempo de mantenimiento el espesor de las capas aumenta y se generan defectos en la superficie. En el caso de la suspensión con un 10% en sólidos, el espesor aumenta unas 10 micras, llegando hasta las 25-35 μm y en la superficie de la capa aparecen algunos microagujeros. Pero en la suspensión con un 15% de contenido en sólidos el crecimiento es mayor, aumentando incluso en 40 micras su espesor, lo que genera más microgrietas.

Por otro lado, con la suspensión con un 20% en sólidos se realizaron dos ensayos, variando la velocidad de extracción del soporte de la suspensión y manteniendo constante el tiempo de mantenimiento, de 0 segundos. En el primer ensayo, que ya se ha mostrado anteriormente (SA24), la extracción se realizó a 20 mm/min y se obtuvo una capa de unas 80 micras y con la superficie cubierta de microgrietas. En el segundo ensayo se elevó la velocidad de extracción hasta los 60 mm/min (SA25). Al aumentar la velocidad disminuyó el espesor de la capa hasta 40-60 micras. Debido a esta disminución del espesor se obtuvo una superficie sin microgrietas y que presenta un buen aspecto.

La mayoría de los autores que han estudiado el efecto de la velocidad de vaciado en el espesor de la capa depositada [158, 165, 169, 170], han concluido en sus ensayos que al aumentar la velocidad de extracción del soporte de la suspensión se genera una fina capa que cubre la formada ya durante el tiempo de mantenimiento, aumentando así el espesor de la capa final. Estos estudios se encuentran en concordancia con el modelo descrito por Landau-Levich en el año 1942 [171]. A pesar de ello, Gu y Meng también describen un modelo en el que la velocidad de extracción no influye en el espesor de la capa. Esto se produciría cuando la permeabilidad del substrato es mucho más elevada que la permeabilidad o la fuerza de capilaridad que puede ejercer la capa formada sobre la suspensión durante la extracción [172]. Por otro lado, Zhu et al. consideran que la viscosidad de la suspensión y la misma gravedad pueden influir en el efecto que tiene la velocidad de vaciado en el espesor de la capa [166]. Por tanto, parece difícil concretar el efecto de este parámetro sin tener en cuenta varios factores como las propiedades reológicas de las suspensiones o las características del substrato sobre el cual se deposita la capa.

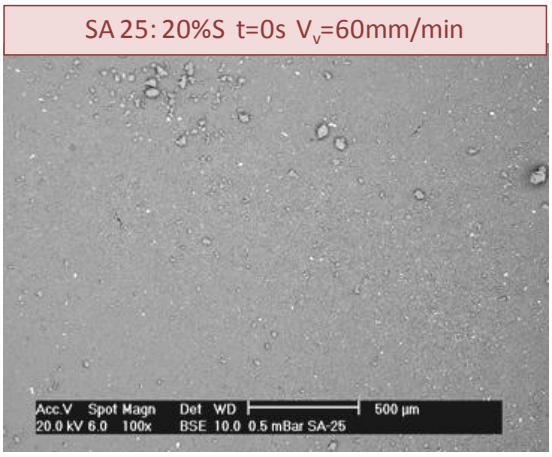


Figura 4-70. Micrografía del aspecto superficial de la capa SA25.

Con el **ligante LM3** se aplicaron las capas mediante suspensiones con concentraciones del 2 y el 4%, sin variar el contenido en sólidos ni el porcentaje de dispersante. Con cada una de ellas se utilizaron dos tiempos de mantenimiento, 30 y 60 segundos, y dos velocidades de inmersión o llenado, 20 y 80 mm/min. En la siguiente figura se muestra el aspecto superficial y el espesor de las capas obtenidas. Como se puede observar, en todos los casos se obtuvieron capas con mejor calidad superficial que las obtenidas con suspensiones con el ligante LM1.

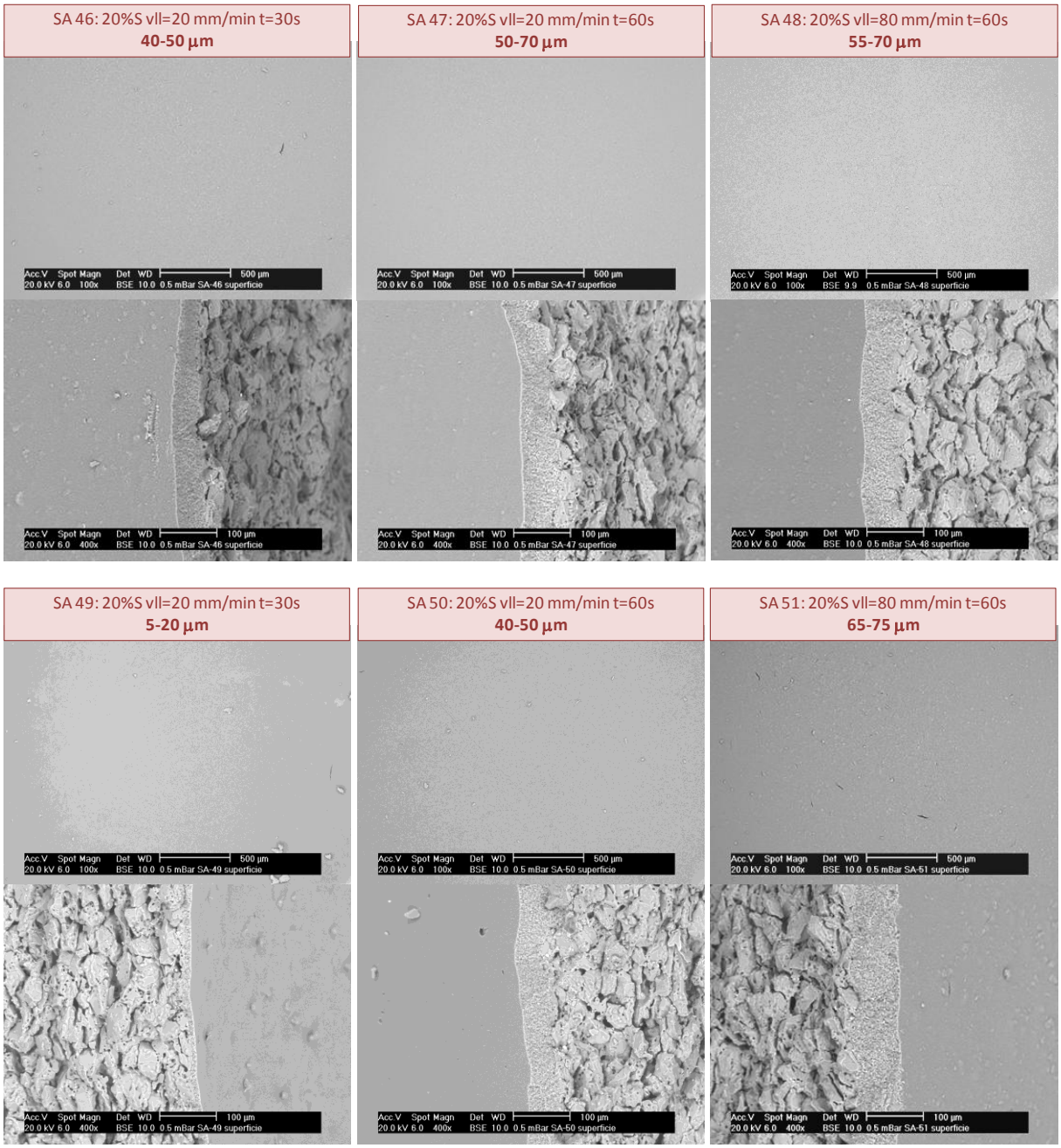


Figura 4-71. Micrografías del aspecto superficial y la sección de las capas SA46 a SA51.

En los dos casos se vuelve a observar que al aumentar el **tiempo de mantenimiento** aumenta el espesor de la capa. En cambio, al variar la **velocidad de inmersión**, no se observan los mismos resultados para las dos concentraciones de ligante. Con un 2% (SA48) el espesor apenas varía, ya que en los dos casos está entre las 50 y las 70 micras. En cambio, cuando el porcentaje de ligante es del 4% (SA51), se produce un aumento del espesor de unas 20 micras, llegando hasta las 65-75 µm. Este espesor es demasiado grueso y eso genera la aparición de microgrietas en la superficie, como se puede observar en la Figura 4-71 (SA51). Por tanto, parece que la velocidad de inmersión puede afectar al espesor en función de la viscosidad de la suspensión, debido a la concentración de ligante.

Si se comparan los espesores obtenidos con los diferentes **porcentajes de ligante**, se observa que a velocidades de inmersión de 20 mm/min los espesores son más finos con un 4% de ligante, lo cual va en contra de la teoría de la viscosidad. Al aumentar la velocidad de inmersión, en cambio, los espesores obtenidos en los dos casos son muy similares, incluso algo superiores con una mayor cantidad de ligante.

4.2.4.1.3 A.M2

En este estudio inicial de deposición de capas, con el polvo A.M2 solo se aplicó una suspensión, la formada por un 20% de sólidos, un 2% de ligante LM3 y un 0.5% de dispersante DM.

Tabla 4-35. Formulación y condiciones de aplicación de la suspensión con el polvo A.M2.

ID	% A.M2	%LM3	%DM	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 4	20	2	0,5	20	30	20	70

La suspensión se aplicó a una velocidad de llenado y vaciado de 20 mm/min y se mantuvo durante 30 segundos. A continuación la capa se secó a 70ºC en una estufa de aire y posteriormente se sinterizó.

En las siguientes micrografías se aprecia la presencia de agujeros en la superficie de la capa, si bien no aparecen grietas, mientras que el espesor de la capa activa es algo gruesa, entre 30 y 55 micras. La aparición de estos agujeros se atribuyó a la formación de burbujas durante su preparación, y no se le dió mayor importancia, ya que desde estos agujeros no se propagaban grietas. Además, la mayoría de estos agujeros eran superficiales y no alcanzaban a atravesar toda la capa aplicada, por lo que no afectaba a la selectividad de la capa. Por tanto, el estudio de las capas continuó en los ensayos sobre soportes de 19 canales, mediante la técnica de llenado o colaje, que se describe en el siguiente apartado.

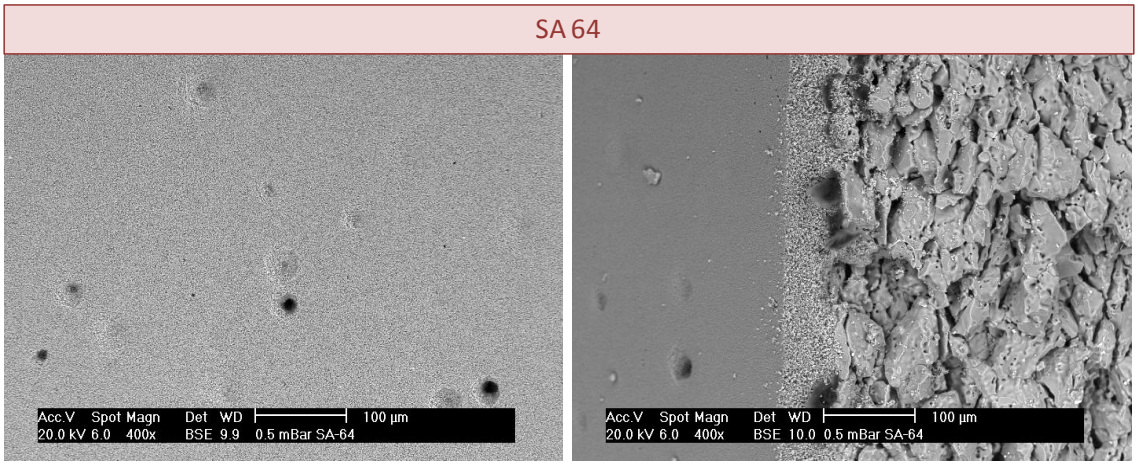


Figura 4-72. Micrografía de la capa SA64.

4.2.4.1.4 A.M3

Con el polvo grueso A.M3 solo se consiguieron suspensiones estables con el ligante LM4. Se prepararon dos suspensiones con un 20% en sólidos y un 1,5 % de ligante, y se varió el porcentaje de dispersante: 0,5 y 1%.

Tabla 4-36. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con el polvo A.M3, espesor y aspecto superficial de las capas.

ID	% A.M3	%LM4	%DM	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 58	20	1,5	0,5	20	30	20	70
SA 59	20	1,5	1	20	30	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SA 58	30-40	Grietas
SA 59	20-30	Grietas

En ambos casos se consiguió depositar una capa, presentando una buena adhesión al soporte, pero con microgrietas en su superficie. Como se puede observar en la Figura 4-73, el **porcentaje de dispersante** no ha influido en la calidad de la capa depositada, pero si en su espesor. Al aumentar el porcentaje de dispersante disminuye el espesor de la capa. Por tanto, lo que se puede deducir es que la suspensión con un 1% de dispersante tiene menor efecto en su función y empeora la estabilidad de la suspensión, ya que con un 0,5% la viscosidad obtenida debe de ser mayor, puesto que la capa depositada es más gruesa, y esto es señal de una mayor dispersión y estabilidad. Por otro lado, puede ser también que esa diferencia de espesor no sea suficiente para evidenciar algún cambio, ya que el espesor no se mide en todos los puntos de la membrana, y por tanto, estas diferencias de espesor pueden estar dentro del rango de error de la medida.

El estudio para la mejora del aspecto superficial de estas capas se continuó en los ensayos de llenado o colaje.

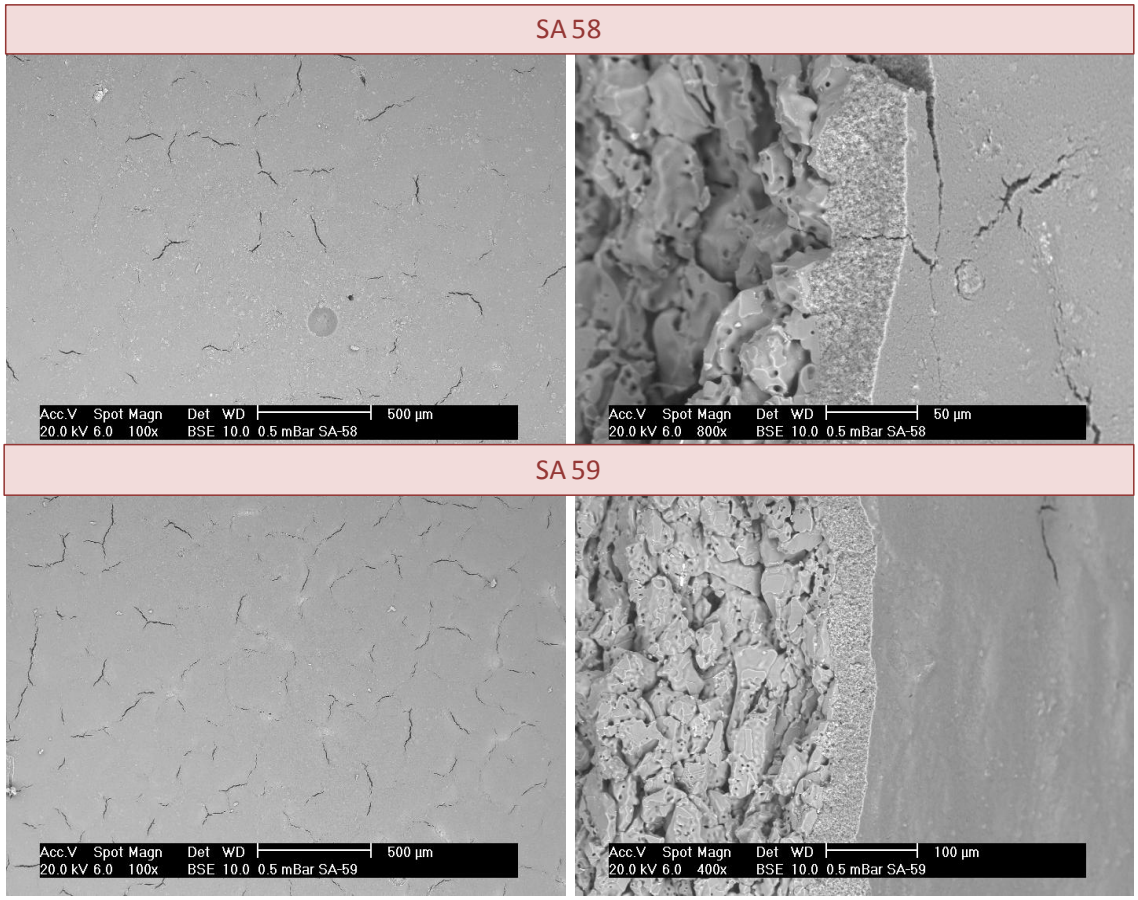


Figura 4-73. Micrografías de las capas SA58 y SA59.

4.2.4.1.5 B.M3

Como ya se vio en el apartado 4.2.2.1.1, con el polvo grueso del suministrador "B" no se obtuvieron suspensiones estables, por lo que se trató de mejorarlas mediante la adición de aditivos reológicos. Estos agentes se adicionaron a suspensiones con el ligante LM3 y LM5, y posteriormente se realizaron ensayos de decantación.

En la Figura 4-74 se pueden ver las curvas de decantación obtenidas para las suspensiones con el aditivo reológico RM1. Se observa que al añadir un 0,05% de este aditivo tanto en suspensiones con el ligante LM3 como con el ligante LM5 la estabilidad de las suspensiones mejora notablemente, no superando el 10% de decantación en ningún momento. Sin embargo, al adicionar una cantidad superior (0,1 y 0,15%) de RM1 el efecto sobre la estabilidad es totalmente opuesta y decanta con mucha rapidez. Por tanto, se formularon para los ensayos de dip coating suspensiones con un 0,05%

de RM1 y también se probó a adicionar el plastificante PM1 en una concentración del 0,15 y 0,5%, a pesar de que no se hicieron ensayos de decantación previamente.

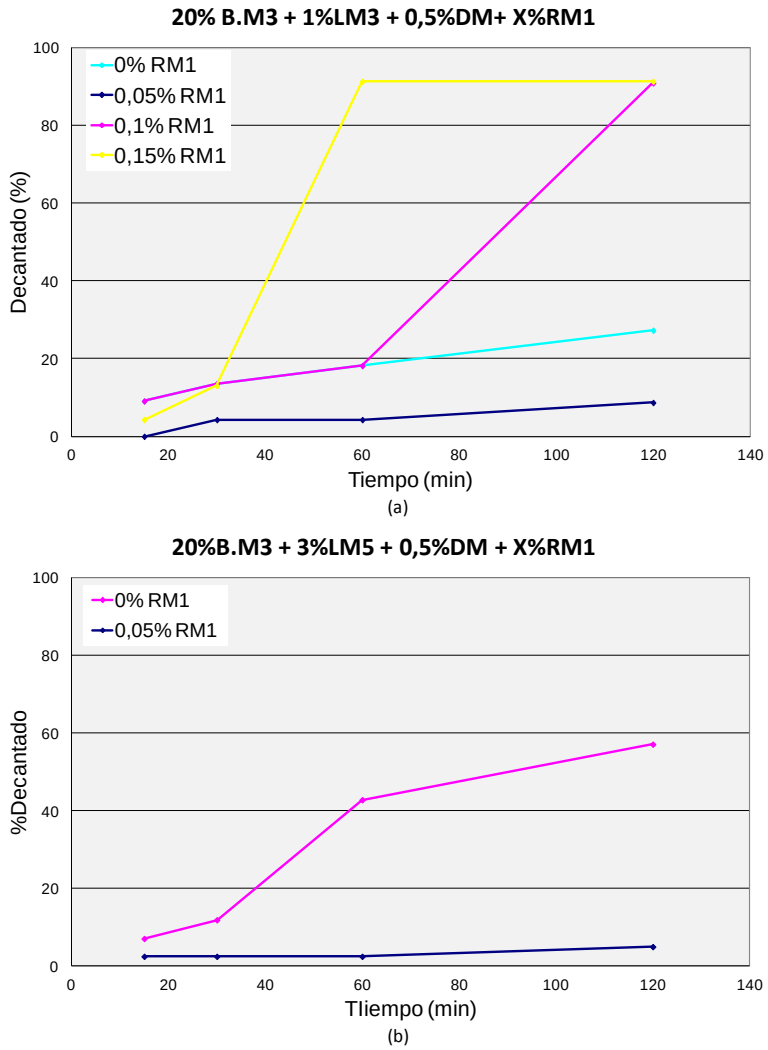


Figura 4-74. Curvas de decantación de las suspensiones con polvo B.M3 tras la adición de RM1.

En la siguiente tabla se muestran los ensayos de dip coating más relevantes y las condiciones en las que se llevaron a cabo. Por un lado se analizó el efecto del porcentaje de ligante en las suspensiones con LM3 variando su contenido del 1 al 4%. También se prepararon diferentes suspensiones adicionando RM1 y PM1 por separado, éste último en diferentes concentraciones. En el caso del ligante LM5, en las 3 suspensiones que se muestran se adicionó un 3% de ligante, y lo que se varió fue la adición de RM1 y PM1, y la concentración de este último. Las condiciones de dip coating y secado fueron las mismas en todos los casos.

Tabla 4-37. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con el polvo B.M3, espesor y aspecto superficial de las capas.

ID	%B.M3	%LM3	%LM5	%DM	%RM1	%PM1	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SA 68	20	1	-	0,5	0,05	-	20	30	20	70
SA 69	20	1	-	0,5	-	0,15	20	30	20	70
SA 72	20	2	-	0,5	-	0,5	20	30	20	70
SA 74	20	4	-	0,5	-	0,5	20	30	20	70
SA 70	20	-	3	0,5	0,05	-	20	30	20	70
SA 71	20	-	3	0,5	-	0,15	20	30	20	70
SA 73	20	-	3	0,5	-	0,5	20	30	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SA 68	>100	Grandes aglomerados
SA 69	0-15	Sin cobertura total del soporte
SA 72	20-35	Agujeros aislados
SA 74	70-100	Bueno
SA 70	80	Grandes aglomerados y agujeros
SA 71	40-60	Grandes aglomerados y agujeros
SA 73	60-65	Grandes aglomerados y agujeros

En primer lugar se analizó **la adición del ligante RM1 a las suspensiones**. Se añadió un 0,05% a la suspensión con un 1% de ligante LM3 (SA 68) y a la suspensión con un 3% de ligante LM5 (SA 70). El aspecto de las dos capas fue muy similar, con espesores muy gruesos y con la presencia de grandes aglomerados en su superficie, sin apreciar diferencias entre uno u otro ligante.

En la Figura 4-75 se muestran las micrografías correspondientes a la capa SA 70, correspondiente a la suspensión con LM3.

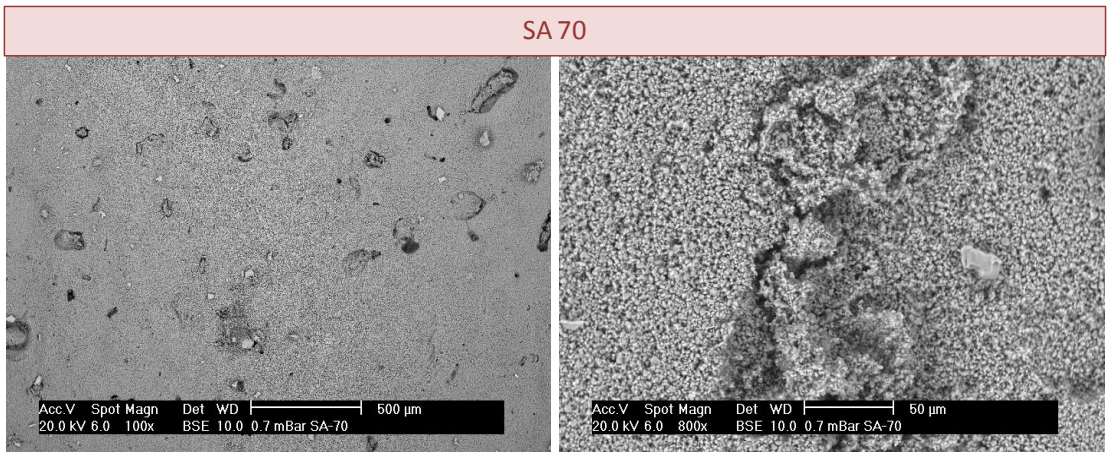


Figura 4-75. Micrografías de la superficie de la capa SA70, donde se aprecian los defectos generados por el aditivo RM1.

Como se puede observar, al utilizar el producto RM1 se generan unos defectos muy característicos en forma de aglomerado. Como hemos visto anteriormente, estos defectos también los encontramos en las suspensiones del polvo A.M1 que llevaban RM1.

Debido a los malos resultados obtenidos con el aditivo RM1, se analizó la influencia de la adición del **plastificante PM1**. En primer lugar se aplicó una capa con una suspensión compuesta por un 1% de ligante LM3 a la que se le adicionó un 0,15% de PM1 (SA 69). Como se puede observar en la Figura 4-76, el espesor obtenido fue muy fino e irregular, con zonas en las que la capa no llegaba a cubrir toda la superfcie del soporte. Para aumentar aún más el espesor de la capa, se prepararon dos nuevas suspensiones. En una de ellas se incrementaron tanto el porcentaje de PM1, hasta el 0,5%, como el contenido de ligante, hasta un 2% (SA 72). En la otra suspensión se incrementó aún más el contenido de ligante, hasta el 4% (SA 74). Con ambas suspensiones se consiguió aumentar el espesor de la capa y se consiguieron capas homogéneas y libres de defectos, como se observa en las micrografías. Si bien la capa SA 74, con el contenido de ligante más alto, dió lugar a capas demasiado gruesas, alcanzando incluso las 100 μm, con la capa SA 72 (2%LM3) el espesor obtenido fue de 20-35 μm, suficiente para cubrir por completo el soporte.

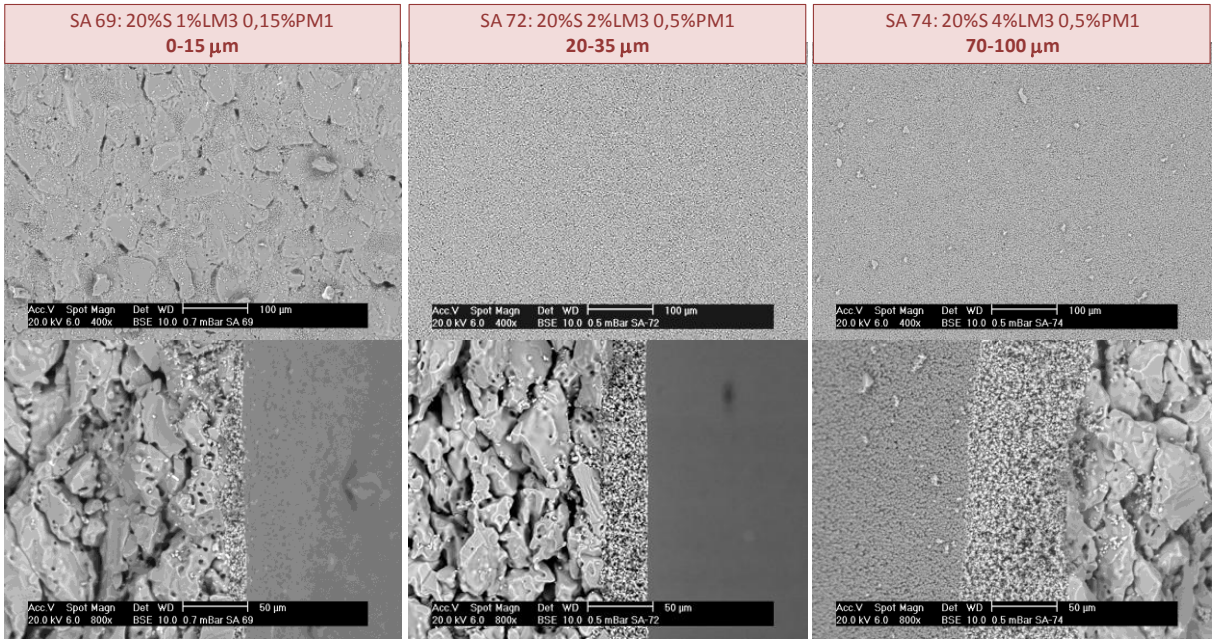


Figura 4-76. Micrografías del aspecto superficial y la sección de las capas SA69, SA72 y SA74.

Con el ligante LM5 en cambio, los resultados obtenidos no fueron tan buenos. Se aplicaron dos suspensiones con contenidos de PM1 de 0,15 y 0,5%. Como se puede ver en las tablas, el espesor aumentó al incrementar su porcentaje, debido a un probable aumento de la viscosidad de la suspensión. De todos modos, el aspecto superficial de las capas no fue bueno ya que aparecieron

grandes defectos en forma de agujeros. Por un lado, unos agujeros esféricos que parecen proceder de burbujas formadas durante la evaporación del agua, y por otro lado agujeros o zonas descascarilladas similares a las obtenidas con el aditivo RM1. Estos últimos provienen probablemente de una mala dispersión y mezcla de los compuestos orgánicos, que forman aglomerados y al ser eliminados dejan ese tipo de defectos.

Por tanto, se puede concluir que la efectividad del producto PM1 en este caso y en estas condiciones está condicionada por el tipo de ligante empleado, y no se obtienen buenos resultados con el ligante LM5.

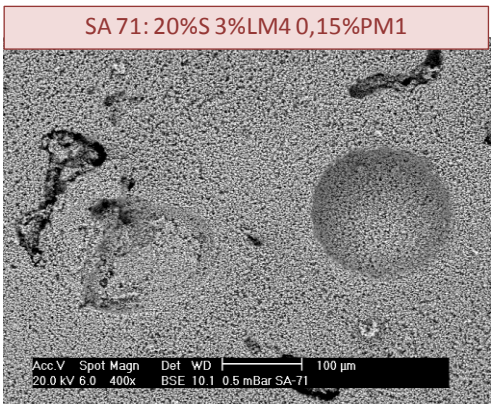


Figura 4-77. Micrografía de la capa SA71, donde se observan defectos en forma de agujeros.

4.2.4.2 Capas activas TiO_2

Las capas con suspensiones de titania se aplicaron sobre los soportes comerciales formados por una mezcla de alúmina y titania. Se aplicaron las suspensiones con formulaciones que mejores resultados proporcionaron tras los ensayos de decantación y se realizaron las primeras pruebas de deposición.

4.2.4.2.1 T.M1

Con el polvo T.M1 se aplicaron suspensiones con los ligantes LM1 y LM3. Además, se estudió la influencia de la temperatura de secado y de la adición de los aditivos orgánicos RM1 y PM1 en las suspensiones con el ligante LM3.

Tabla 4-38. Formulación, condiciones de aplicación de las suspensiones con el polvo T.M1, espesor y aspecto superficial de las capas.

ID	%T.M1	%LM1	%LM3	%DM	%RM1	%PM1	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SC 39	20	2	-	0,5	-	-	20	10	20	70
SC 66	15	-	2	0,5	-	-	20	20	20	Ambiente
SC 72	15	-	2	0,5	-	-	20	20	20	50
SC 71	15	-	2	0,5	-	-	20	20	20	60
SC 73	15	-	2	0,5	-	-	20	20	20	70
SC 65	15	-	2	0,5	0,15	-	20	20	20	70
SC 79	15	-	4	0,5	-	-	20	30	20	70
SC 77	15	-	4	0,5	-	0,5	20	30	20	70

ID	Espesor (µm)	Aspecto superficial
SC 39	45-50	Pequeñas grietas y agujeros
SC 66	30-35	Grietas
SC 72	30-35	Grietas
SC 71	30-40	Grietas
SC 73	30-35	Grietas
SC 65	25-40	Grandes aglomerados y agujeros
SC 79	25-40	Grietas
SC 77	25-30	Grietas

Con la suspensión con el **ligante LM1** se obtuvo una capa regular de 45-50 micras (SA39) con una superficie bastante homogénea pero con presencia de grietas en zonas puntuales de la zona analizada, debido en parte al elevado espesor.

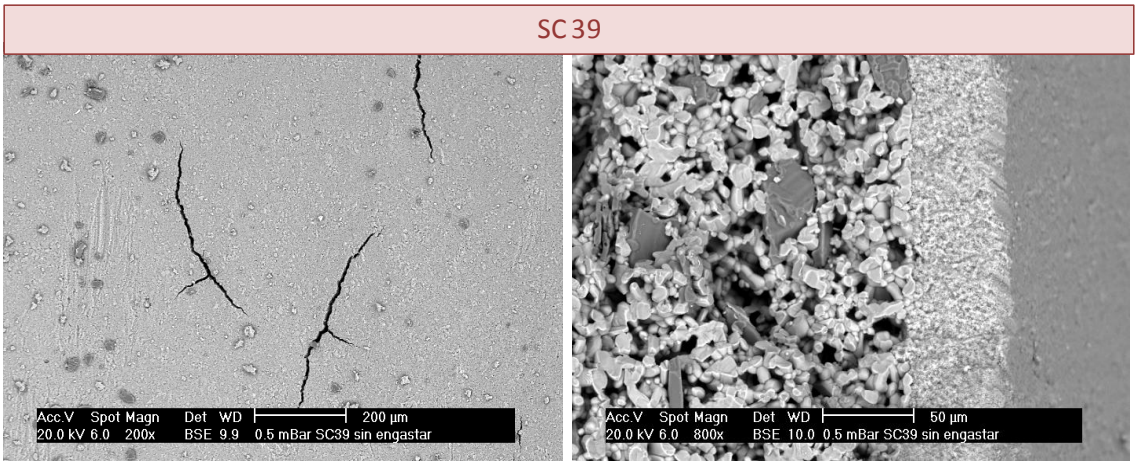


Figura 4-78. Micrografías del aspecto superficial y corte transversal de la capa SC39.

El resto de las capas se aplicaron con suspensiones con el **ligante LM3**. En primer lugar se aplicó una capa con un 15% en sólidos, 2% de ligante y un 0,5% de dispersante. Se estudió la **influencia de la temperatura de secado** en la homogeneidad de las capas, y para ello se emplearon 4 temperaturas diferentes, con el fin de analizar si la formación de microgrietas se debía a la temperatura de secado. Como se puede observar en la Figura 4-79, un secado de las capas activas más controlado no evita la aparición de microgrietas en la superficie, si bien se observa cierta evolución entre la cantidad de grietas a medida que aumenta la temperatura en el secado controlado, obteniendo menos grietas y de menor tamaño en las capas con un proceso de secado a 60 y 70 ºC (SC 71 y 73). Aún así, el proceso de secado controlado no es suficiente para evitar la formación de estas grietas.

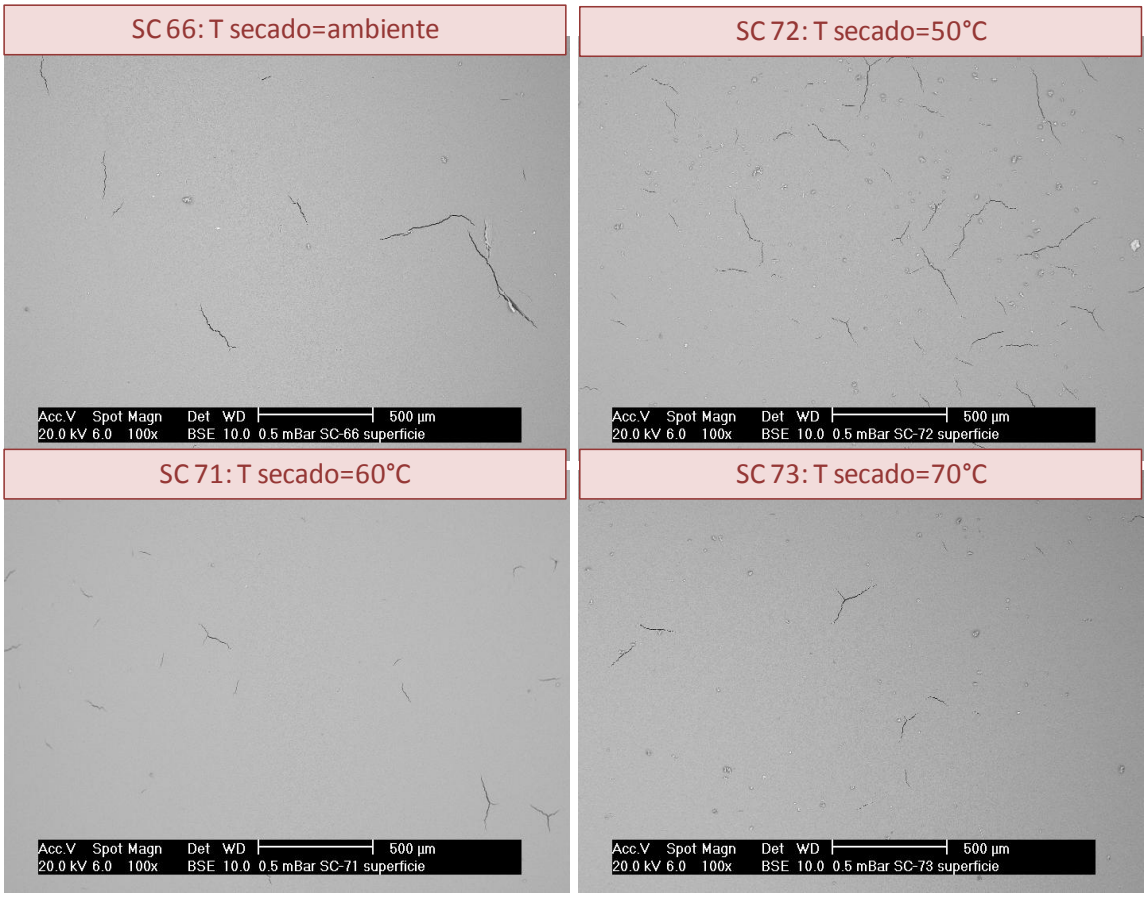


Figura 4-79. Micrografías de las capas SC66, SC72, SC71 y SC73, donde se varía la temperatura de secado.

Por tanto, como en casos anteriores con otros polvos, se añadió a la suspensión un 0.15% del **aditivo RM1**. Tal y como se muestra en las micrografías de la Figura 4-80, se consiguió eliminar por completo la presencia de grietas en la superficie, pero como en otras ocasiones, se generaron defectos aislados en forma de aglomerados. Por tanto, no se consiguió mejorar completamente la calidad superficial de las capas.

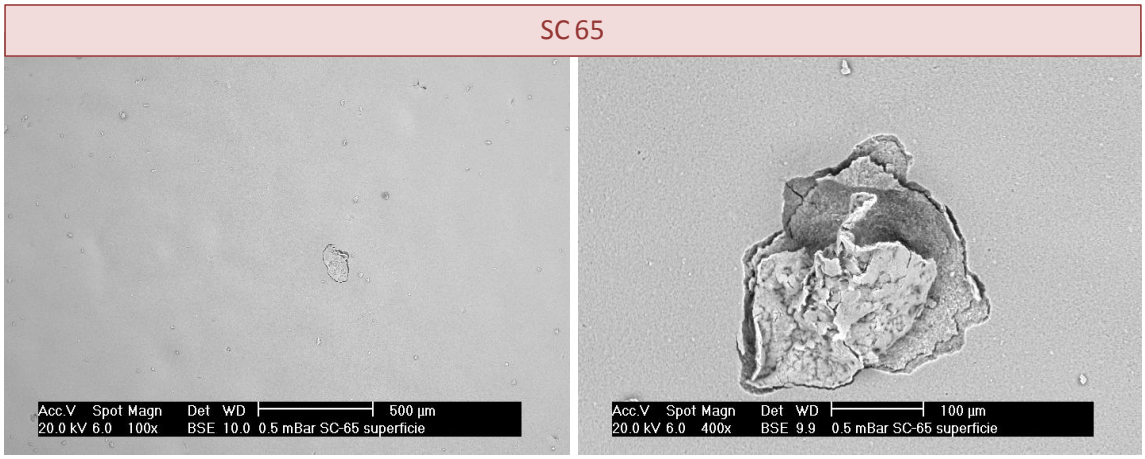


Figura 4-80. Aspecto superficial de la capa SC65, con un 0,15% de RM1.

Por último, se preparó una suspensión aumentando el **contenido de ligante** hasta el 4%. También se preparó la misma suspensión añadiéndole un 0.5% de **plastificante PM1**. En la siguiente figura se muestran las micrografias obtenidas. Si comparamos el aspecto de las capas con un 2% de ligante (Figura 4-78; SC 73) con las de un 4% (Figura 4-81; SC79), observamos que al aumentar el porcentaje de ligante la cantidad y el tamaño de las grietas aumentan drásticamente, a pesar de que el aumento de espesor es de 5 micras solamente. En cambio, al añadir a esta misma formulación el plastificante PM1, el aspecto mejora considerablemente manteniendo el mismo espesor, aunque no se consigue eliminar completamente las grietas. Por tanto, queda claro el efecto plastificante con el actúa este aditivo reológico.

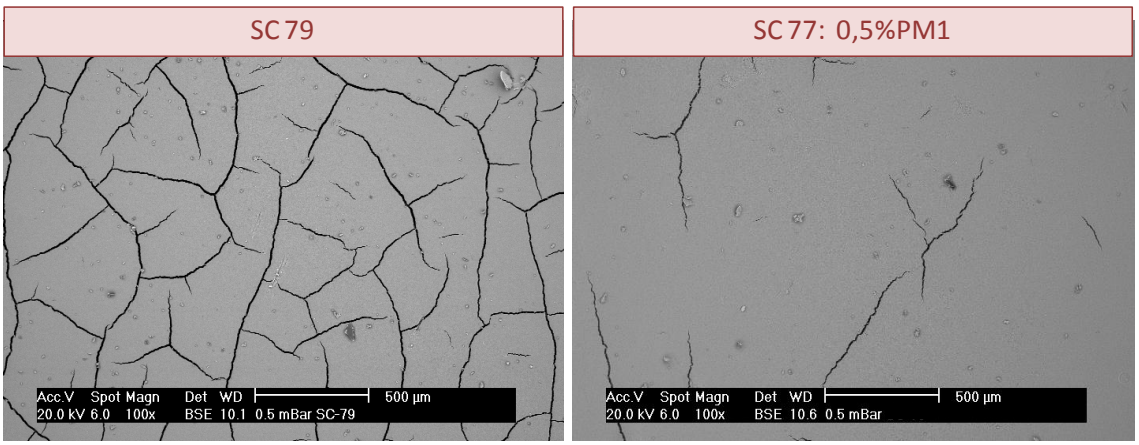


Figura 4-81. Micrografías del aspecto superficial de las capas SC79 y SC77.

4.2.4.2.2 T.M2

Por último, también se aplicó una suspensión con el polvo grueso de titania, T.M2. Se empleó la misma formulación estudiada en los ensayos de decantación, y que proporcionaba buenos valores de estabilidad.

Tabla 4-39. Formulación y condiciones de aplicación de la suspensión con el polvo T.M2.

ID	% T.M2	%LM3	%DM	V_{II} (mm/min)	t mant. (s)	V_v (mm/min)	Secado (°C)
SC 74	20	2	0,5	20	40	20	70

Como se puede observar en las siguientes micrografias, con este polvo las capas aplicadas presentan un buen aspecto superficial, sin grietas y sin agujeros. El único inconveniente es el espesor de las capas, que fue muy grueso, de entre 80 y 120 micras. Se puede determinar que con este polvo la calidad de las suspensiones es muy elevada, ya que a pesar de obtener espesores tan gruesos no ha habido agrietamiento, lo que muestra una alta resistencia y plasticidad de la capa durante el secado y debinding.

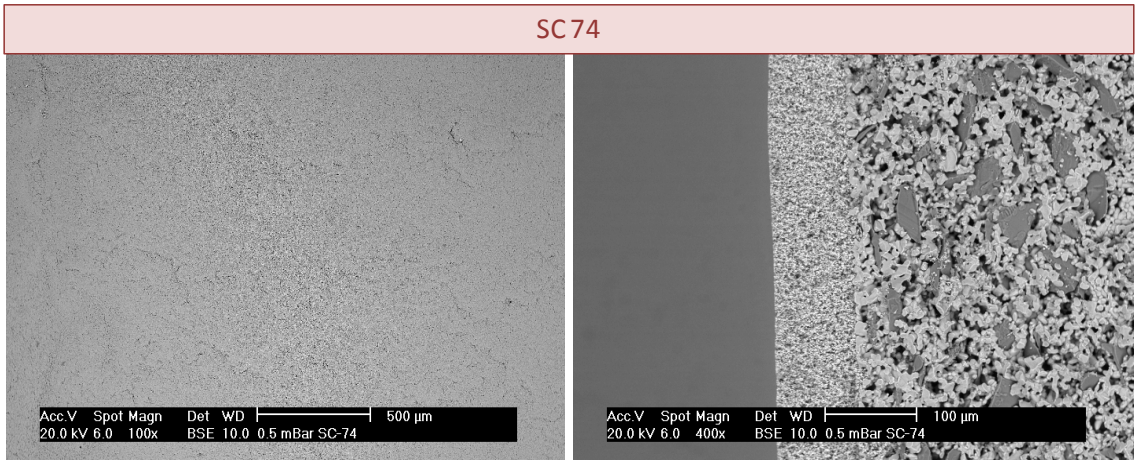


Figura 4-82. Micrografías de la capa SC74.

4.2.4.3 Conclusiones

Las principales conclusiones a las que se puede llegar tras los ensayos de dip coating son las siguientes:

❖ Con todas las suspensiones aplicadas se han obtenido capas bien adheridas a la superficie, en las condiciones indicadas, a pesar de que no todas ellas muestran un aspecto homogéneo y libre de defectos.

❖ La formulación de las suspensiones influye en el espesor y calidad superficial de las capas:

- El aumento de la viscosidad, mediante el incremento del porcentaje de polvo y/o ligante, conlleva un aumento del espesor. Existe un espesor crítico, a partir del cual debido a las tensiones generadas por contracción durante el secado y la sinterización, se produce el agrietamiento de las capas.

- En cuanto al porcentaje de dispersante, se observa la misma tendencia. Una buena dispersión del polvo conlleva una dismución de la viscosidad debido a la ausencia de aglomerados, y por tanto, el espesor de las capas depositadas es más fino.

- Junto a los ligantes se adicionaron productos orgánicos, un agente reológico y un plastificante, con el objeto de minimizar los defectos superficiales de las capas, como las grietas, observándose un mejor comportamiento mediante la adición del plastificante. El aumento de la viscosidad asociado a la adición del plastificante provoca también un aumento del espesor de la capa. En los dos casos la dispersión de los aditivos orgánicos es muy importante para evitar la formación de aglomerados.

❖ Además de las variables de la propia formulación de las suspensiones, también los parámetros del proceso de dip coating pueden afectar al espesor de la capa:

- Tiempo de mantenimiento: al aumentar el tiempo de mantenimiento, el espesor de la capa aumenta también, debido al mayor tiempo de contacto de la suspensión con la superficie del soporte.

- Velocidad de inmersión: es una variable cuyo efecto parece ser diferente dependiendo de las características de la suspensión. Para suspensiones muy diluidas no se observa ninguna influencia, pero en suspensiones con mayor viscosidad el aumento de la velocidad de inmersión conlleva un aumento del espesor.

- Velocidad de extracción: al aumentar la velocidad de extracción del soporte del interior de la suspensión, el espesor de la capa que queda depositada se ha visto disminuida.

Tras el estudio realizado mediante la deposición de capas por la técnica de dip coating sobre soportes monocanal, se seleccionaron las formulaciones descritas en la siguiente tabla para depositarlas sobre soportes multicanal mediante la técnica de llenado o colaje.

POLVO	% Polvo	%LM3	%LM4	%DM	%PM1
A.M1	20	2	-	0,5	0,15
B.M1	20	2/4	-	0,5	-
A.M2	20	2	-	0,5	-
A.M3	20	-	1,5	0,5/1	-
T.M1	15	2	-	0,5	-
T.M2	20	2	-	0,5	-

Figura 4-83. Formulación de las suspensiones seleccionadas para los ensayos de llenado o colaje.

4.2.5 MEMBRANAS CERÁMICAS MULTICANAL

4.2.5.1 Técnica de llenado/colaje

Una vez realizados los primeros ensayos sobre soportes monocanal y tras haber analizado el comportamiento de las diferentes suspensiones y condiciones de dip coating para cada polvo, se procedió a aplicar estas suspensiones sobre soportes multicanal, concretamente sobre soportes con 19 canales.

Debido al cambio de geometría, se cambió también el método de aplicación. Se pasó a aplicar las capas mediante llenado, utilizando para ello una bomba peristáltica que bombea la suspensión a través de uno de los extremos del soporte. Para ello se coloca un embudo diseñado a medida en el extremo del soporte, y se conecta con la bomba mediante un tubo hueco de silicona.

Aplicar las capas mediante la técnica de llenado presenta 2 grandes ventajas frente a la aplicación mediante dip coating:

- **Menor cantidad de suspensión necesaria**. Mediante el llenado con bomba peristáltica, o CBP, la suspensión penetra directamente por el interior de los canales, por lo que el volumen de suspensión necesaria para la aplicación de la capa activa corresponde al volumen total de los propios canales. Además es necesario únicamente un pequeño volumen de suspensión para llenar los tubos de la bomba y el embudo conector con el soporte a llenar. Mediante dip coating, en cambio, la suspensión se encuentra en un recipiente, en el cual se introduce el soporte. Por tanto, las dimensiones del recipiente deben de ser igual o incluso superiores al del soporte que se quiera introducir, y para la deposición de las capas sobre soportes industriales, de hasta 1200 mm de longitud, las dimensiones del recipiente y la cantidad de suspensión serían muy grandes.

- Además, relacionado con la viscosidad y la tensión superficial de las suspensiones preparadas, cuando se incrementa la longitud del soporte desde los 50 mm, éstas no llegan a penetrar en su totalidad. Por ejemplo, si un soporte de 100 mm de altura se sumerge en su totalidad, la suspensión

solamente es capaz de penetrar hasta una altura de 70 mm, quedando los 30 mm de la parte superior sin capa. Esto quiere decir que para poder tener una membrana de 100 mm de altura, el soporte debe tener 135 mm de altura y se tiene que sumergir en su totalidad. Esta diferencia de altura entre la altura sumergida y la altura a la que llega a penetrar la suspensión aumenta con la altura del soporte. En la Figura 4-84 se muestra esta tendencia, en la que se observa también que cuanto menor es el diámetro de los canales esta diferencia es también mayor. Para los dos tipos de soportes, a partir de una altura de 75-80 mm la relación es lineal, con lo que la diferencia expresada como el porcentaje de esta diferencia con respecto a la altura del soporte es constante, 35% para soportes con canales de 3.3 mm (19 canales) y 16% para canales de 6 mm de diámetro (7 canales). Esto quiere decir que en el caso de la producción industrial, en el que las membranas pueden tener una longitud de 1000 mm, haría falta preparar un soporte de 1350 mm y sumergirlo en su totalidad para conseguir una membrana de 1000 mm de longitud.

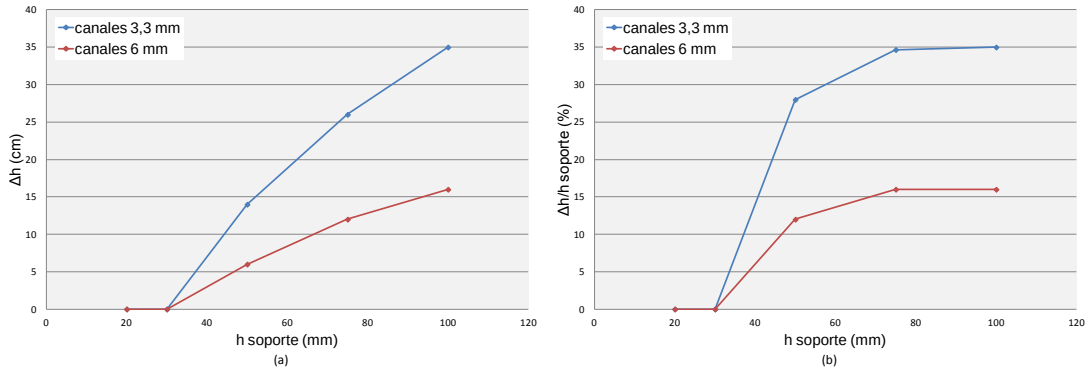


Figura 4-84. Altura de inmersión necesaria en dip coating en función de la altura de soporte que se quiere cubrir, en membranas con canales de 3,3 y 6 mm.

Se ha calculado el volumen de suspensión necesaria para aplicar una capa en un soporte de diferentes alturas y 19 canales (Tabla 4-40). Para el llenado mediante dip coating, considerando el caso de un soporte de 100 mm, se necesitaría un recipiente de 135 mm de altura y al menos 26 mm de diámetro, ya que el diámetro de los soportes es de 25 mm aproximadamente. Por tanto, el volumen de suspensión necesaria sería de unos 38,9 ml. Mediante la técnica de llenado, el volumen a tener en cuenta sería el de los 19 canales, de 3,3 mm de diámetro cada uno, y el del tubo conector, de 2,8 mm de diámetro y 200 mm de longitud. Así, el volumen necesario es de 20,1 ml, casi la mitad que el necesario para aplicar la capa mediante dip coating. Además esta diferencia de volumen se incrementa a medida que aumenta la altura del soporte (siempre considerando que mediante dip coating el incremento de altura de la suspensión necesaria se mantenga constante en el 35%).

Tabla 4-40. Diferencia entre el volumen de suspensión necesario en aplicaciones mediante dip coating y llenado para soportes con diferentes alturas.

h soporte (mm)	V susp. dip coating (ml)	V susp. llenado (ml)	ΔV/V susp. dip coating (%)
100	38,9	20,1	48,3
300	116,7	52,6	54,9
500	194,5	85,1	56,2
1000	389,0	166,3	57,2

❖ **Mayor rango de velocidades:** Para la aplicación de las capas mediante llenado se ha utilizado una bomba peristáltica con un amplio rango de velocidades. Además, esta velocidad puede regularse también con la utilización de tubos conectores de diferente diámetro. La desventaja con respecto a la técnica utilizada en el dip coating, es que el control de la velocidad es peor, ya que con el equipo Instron mini se puede seleccionar digitalmente la velocidad, mientras que en la bomba la selección es manual, mediante una ruleta.

4.2.5.2 Agitación de alta cizalla

Al igual que se optimizó el método de aplicación de las capas, también se trató de optimizar el tiempo necesario para la preparación de las suspensiones. Para ello, se estudió la posibilidad de utilizar un agitador de alta cizalla en lugar de la agitación mediante túrbula, ya que nos proporciona velocidades de hasta 8000 rpm, frente a las 100 rpm máximas de la túrbula. Esto conlleva que la homogeneización de la suspensión se obtenga en tiempos muy inferiores a las 2 horas necesarias en los procesos con túrbula. Además, la fuerte fricción a la que se somete la suspensión evita la formación de aglomerados de polvo y/o aditivos orgánicos y los elimina en caso de estar ya presentes, lo cual da lugar a capas con menos defectos en su superficie.

En primer lugar lo que se hizo fue preparar una misma suspensión, por un lado utilizando la túrbula y por otro lado utilizando el agitador de alta cizalla, y se midió la distribución del tamaño de partícula mediante la técnica DLS. La suspensión utilizada es la formada por un 25% del polvo A.M2, y a la que se le añadió un 2% del ligante LM3, un 0,75% de dispersante DM y un 0,5% del plastificante PM1. Se seleccionó este polvo por presentar un tamaño de partícula intermedio.

Para preparar la suspensión mediante alta cizalla, primero se añadieron los aditivos al agua uno a uno y se agitó durante un minuto en cada caso. El orden de adición de los aditivos fue la siguiente: en primer lugar el dispersante, a continuación el ligante y por último el plastificante. Por último se añadió el polvo y se agitó durante 5 minutos más. La velocidad de agitación seleccionada para este primer ensayo fue de 5000 rpm. Tras el ensayo, y debido a la gran cantidad de espuma generada, se eliminaron las burbujas mediante succión o vacío, es decir, introduciendo la suspensión en una cámara cerrada y aplicando vacío.

Como se puede observar en la Figura 4-85, la distribución del tamaño de partícula es mucho más estrecha cuando utilizamos el agitador de alta cizalla. Por tanto, de este modo conseguimos suspensiones más homogéneas que utilizando la túrbula, además de disminuir considerablemente el tiempo necesario para preparar la suspensión.

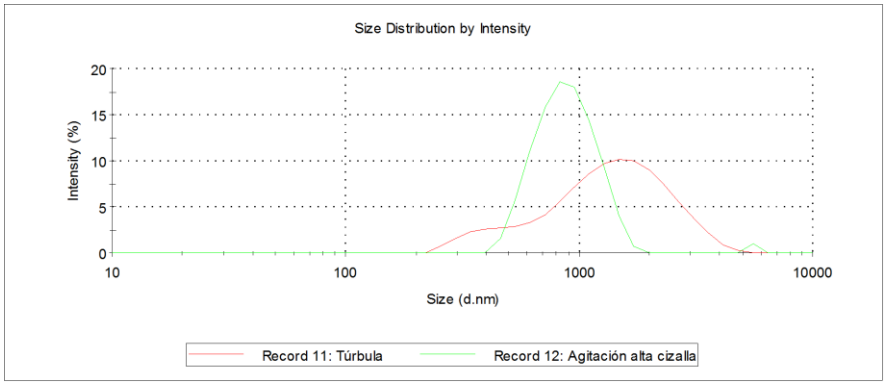


Figura 4-85. Distribución del tamaño de partícula del polvo A.M2 en mezclas preparadas mediante túrbula y agitación de alta cizalla.

A continuación se procedió a seleccionar la velocidad y el tiempo de agitación adecuados para preparar las suspensiones. Para ello se midió la distribución del tamaño de partícula a 2 velocidades: 5000 y 6000 rpm, y a tres tiempos de agitación cada una de ellas: 5, 10 y 15 minutos.

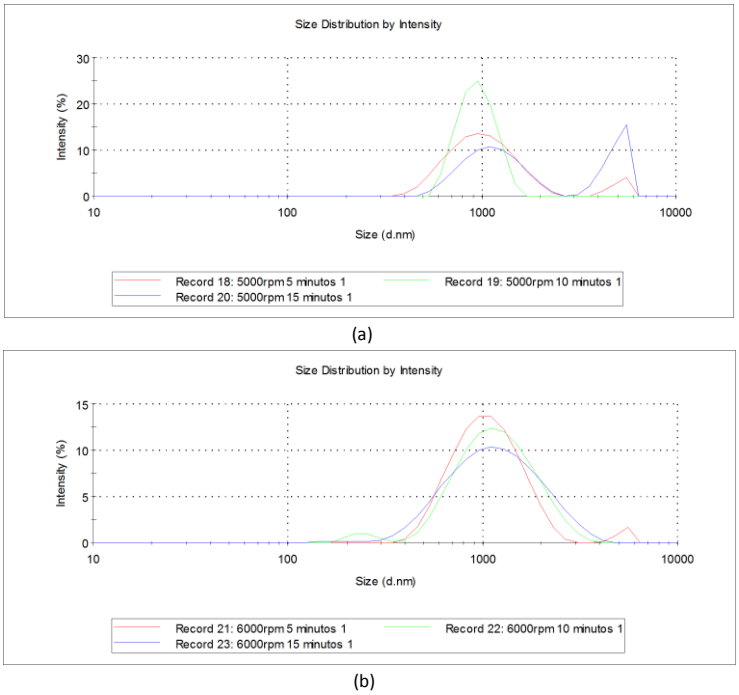


Figura 4-86. Distribución de tamaño de partícula de la suspensión a 5000 rpm (a) y 6000 rpm (b) a 5, 10 y 15 minutos de mezclado.

Atendiendo en primer lugar a las curvas correspondientes a las mezclas a 5000 rpm (Figura 4-86 (a)), se observa que a 5 minutos de mezcla la distribución del tamaño de partícula es bimodal, con un pico a la derecha del gráfico correspondiente a aglomerados del polvo de gran tamaño, superiores a los 400 nm. Tras prolongar el tiempo de mezclado hasta los 10 minutos, la distribución que presenta la suspensión es monomodal, eliminando por completo los aglomerados y estrechando la distribución del tamaño de partícula, por tanto, logrando una buena dispersión de las partículas. En cambio, al aumentar el tiempo de mezclado hasta los 15 minutos vuelven a formarse aglomerados de 400 nm de tamaño, aunque no en menor cantidad que a 5 minutos de mezclado. Por tanto, cuando las suspensiones se mezclan a una velocidad de 5000 rpm, existe un tiempo óptimo de mezclado, en este caso de 10 minutos, a partir del cual se crean agloemrados. En las suspensiones mezcladas a 6000 rpm (Figura 4-86 (b)) también se observa una distribución bimodal del tamaño de partícula, pero estos aglomerados desaparecen al aumentar el tiempo de mezclado.

Si se comparan los dos gráficos y los resultados obtenidos a 5000 y 6000 rpm, se puede observar que la distribución más estrecha se consigue agitando la suspensión a 5000 rpm y manteniéndolo durante un tiempo de 10 minutos. A pesar de que tras 10 minutos de mezclado a 6000 rpm también se consigue una distribución monomodal, esta distribución es más ancha que a 5000 rpm, y por tanto, la dispersión es menor. Además, a 6000 rpm, la temperatura de la suspensión aumenta notablemente alcanzando 45°C, lo cual afecta a su viscosidad y propiedades reológicas, y la cantidad de espuma generada durante el mezclado es muy grande. En la siguiente figura se muestra la evolución de la temperatura respecto al tiempo de agitación, a una velocidad de 6000 rpm. Como se puede observar, al llegar a 10 minutos de agitación la temperatura de la suspensión se incrementa hasta en 15 ºC.

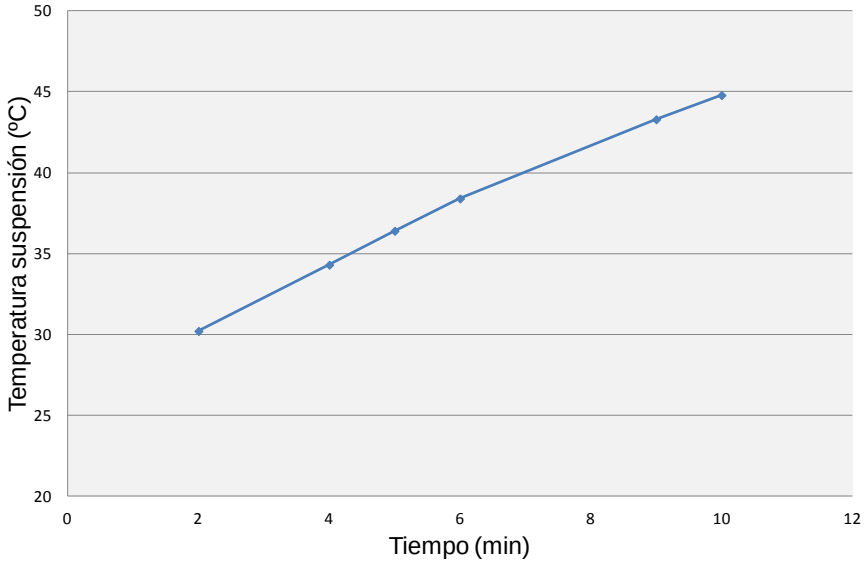


Figura 4-87. Evolución de la temperatura de la suspensión en función del tiempo de mezclado a 6000 rpm.

La agitación de alta cizalla se comenzó a utilizar a partir de llenados de 300 mm, con una velocidad de agitación de 5000 rpm. En llenados de menor longitud se utilizó la túrbula para preparar las suspensiones.

4.2.5.3 Aplicación de capas mediante llenado

Tras los ensayos de dip coating, se seleccionaron las suspensiones que mejor resultado ofrecieron para cada polvo y se comenzó con los ensayos de llenado. En la Tabla 4-41 se detalla la formulación de las suspensiones seleccionadas y el espesor de la capa aplicada con cada una de ellas mediante la técnica de dip coating. A pesar de haber realizado los ensayos de dip coating también con el polvo B.M3, se descartó este polvo para los ensayos de llenado debido a la baja estabilidad de las suspensiones.

Tabla 4-41. Formulación de las suspensiones que mejor resultado proporcionaron mediante dip coating.

POLVO	% Polvo	%LM3	%LM4	%DM	%PM1	t mant. (s)	Espesor (µm)
A.M1	20	2	-	0,5	0,15	30	40-45
B.M1	20	2/4	-	0,5	-	30	40-50/5-20
A.M2	20	2	-	0,5	-	30	30-55
A.M3	20	-	1,5	0,5/1	-	30	30-40/20-30
T.M1	15	2	-	0,5	-	20	30-35
T.M2	20	2	-	0,5	-	40	80-120

V llenado = 20 mm/min; V vaciado = 20 mm/min; T secado = 70 °C

En primer lugar se hicieron llenados con soportes de 50 mm de altura. A continuación, se pasó a soportes de 300 mm y por último se depositaron las capas sobre soportes a escala real, de 1200 mm de longitud. Para ello, fue necesario optimizar el contenido en sólidos de las suspensiones, ya que al cambiar de técnica de dip coating a llenado el espesor de la capa disminuye en prácticamente todos los casos. El espesor de la capa también disminuye a medida que aumentamos la longitud del soporte.

También se aumentó la velocidad de llenado y vaciado de los ensayos con el objetivo de reducir el tiempo total del ensayo. Además, la bomba peristáltica empleada para bombear la suspensión no permite emplear velocidades tan lentas como las empleadas en la técnica de dip coating. La velocidad más lenta utilizada fue de 125 mm/min y la más rápida de 470 mm/min, frente a los 20 mm/min de velocidad empleados en los ensayos de dip coating normalmente. La velocidad de vaciado fue de 45 mm/min y libre, es decir, por gravedad, también por el mismo motivo.

El secado de las capas se realizó en todos los casos a temperatura ambiente. A pesar de que se observó una ligera mejoría de las capas con un secado más controlado, a 70ºC, este secado no se pudo

realizar con las capas obtenidas mediante llenado, debido a una mayor longitud de las muestras (hasta 1200 mm) y la falta de una estufa con capacidad suficiente para secarlos en posición vertical.

Para los ensayos de llenado se utilizaron los soportes de 19 canales de alúmina comerciales para las suspensiones de alúmina y de alúmina/titania para las suspensiones de titania. En ambos el tamaño de poro es de 6-7 μm. Todos los soportes fueron cubiertos en su exterior con un film o con teflón para evitar una excesiva permeabilidad del agua que contienen las suspensiones a través del soporte poroso.

4.2.5.4 Influencia del método de aplicación de la capa

En primer lugar se aplicaron las suspensiones descritas en la Tabla 4-41 sobre los soportes multicanal con una longitud de 50 mm, la misma longitud que se empleó en los ensayos de dip coating con los soportes monocanal.

Tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, se incrementaron desde los primeros ensayos las velocidades de llenado y vaciado empleadas, aumentando la primera hasta los 125 mm/min y el tiempo de vaciado hasta los 45 mm/min. Ya se observó en los ensayos de dip coating que al aumentar la velocidad de llenado no se apreciaba una tendencia clara en su efecto en el espesor de la capa depositada. Al aumentar la velocidad de vaciado en cambio, el espesor disminuía claramente. Debido a ello, en la mayoría de los casos se incrementó también el tiempo de mantenimiento en 10 segundos más, para favorecer un aumento del espesor de la capa y de este modo tratar de compensar la disminución generada por el aumento de la velocidad de vaciado.

Algunas de las suspensiones que peores resultados proporcionaron tras su deposición mediante dip coating, por la aparición de grietas, agujeros o por presentar un espesor excesivamente elevado (A.M2, T.M1 y T.M2), fueron ligeramente modificadas para su aplicación por la técnica de llenado, mediante la adición del plastificante PM1 para evitar la formación de defectos, y en el caso de la suspensión con el polvo T.M2, también reduciendo su contenido de polvo para obtener capas de menor espesor.

4.2.5.4.1 Suspensiones Al_2O_3

En la Tabla 4-42 se resumen las formulaciones y condiciones de llenado empleadas para cada polvo de Al_2O_3, y se comparan las empleadas en la aplicación mediante dip coating y mediante llenado, así como el espesor y el aspecto de las capas en cada caso.

Tabla 4-42. Formulación de las suspensiones y características de las capas aplicadas mediante dip coating y llenado con los polvos de alúmina.

DIP COATING					LLENADO				
Formulación	$v_{II}/t/v_v$	Espesor (μm)	Aspecto	ID	Formulación	$v_{II}/t/v_v$	Espesor (μm)	Aspecto	ID
20% **A.M1** 2%LM3 0,5%DM 0,15%PM1	20/30/20	40-45	Bueno	SA67	Igual	125/40/45	20-35	Bueno	CBP81
20% **B.M1** 2%LM3 0,5%DM	20/30/20	40-50	Bueno	SA46	Igual	125/40/45	2-10	Rugoso	CBP47
20% **B.M1** 4%LM3 0,5%DM	20/30/20	5-20	Bueno	SA49	Igual	125/40/45	10-20	Bueno	CBP48
					30% **B.M1**	125/40/45	15-25	Bueno	CBP64
					33% **B.M1**	125/40/45	130	Agrietada	CBP82
					30% **B.M1** + 0,15% PM1	125/40/45	40-55	Bueno	CBP62
20% **A.M2** 2%LM3 0,5%DM	20/30/20	30-55	Agujeros	SA64	+ 0,15% PM1	125/30/45	0-15	Irregular	CBP60
					+ 0,5% PM1	125/60/45	20-35	Bueno	CBP61
20% **A.M3** 1,5%LM4 0,5%DM	20/30/20	30-40	Grietas	SA58	Igual	125/40/45	0-25	Irregular	CBP43
20% **A.M3** 1,5%LM4 1%DM	20/30/20	20-30	Grietas	SA59	Igual	125/40/45	0-30	Irregular	CBP44
					30% **A.M3**	125/40/45	25-45	Bueno	CBP55
					30% **A.M3** + 0,15% PM1	125/40/45	40-45	Bueno	CBP59

Si en primer lugar se analizan las suspensiones con polvo A.M1, B.M1 y A.M3, en las cuales en un primer ensayo no se ha modificado la formulación de la suspensión, se observa que el espesor de las capas depositadas mediante llenado ha disminuido respecto a las depositadas mediante dip coating.

Los cambios en el espesor puede deberse a 3 parámetros que se han modificado respecto a la aplicación de capas mediante la técnica de dip coating:

- Cambio en la geometría del soporte. Mediante la técnica de dip coating se aplicaron las capas sobre soportes monocanal, con un diámetro exterior de 10 mm y un canal interior de 6 mm. Con la técnica de llenado, en cambio, la deposición se ha realizado sobre soportes multicanal con un diámetro

exterior de 25 mm y 19 canales interiores de 3,3 mm de diámetro. Por tanto, el diámetro de canal a través del cual fluye la suspensión ha disminuido hasta casi la mitad. Además, debido a la complejidad de la geometría y la disposición de los canales, la capilaridad ejercida en la pared de cada canal es menor, lo cual conlleva la deposición de una capa más fina.

❖ Velocidad de inmersión y extracción. Tal y como se observó en la deposición de capas mediante dip coating, la velocidad de inmersión y de extracción, condicionan el espesor de la capa depositada, especialmente la de extracción. Para los ensayos de llenado se han aumentado ambas velocidades, con el fin de reducir el tiempo del proceso, si bien un aumento de la velocidad de extracción conlleva un descenso del espesor de la capa.

❖ Agitación de la suspensión durante el ensayo. La técnica de dip coating no permite la agitación de la suspensión durante el ensayo, ya que el soporte es sumergido en la propia suspensión. Pero mediante la técnica de llenado si es posible, y esta agitación evita la decantación del polvo, manteniendo constante la concentración de la suspensión durante el ensayo. De este modo se evitan gradientes de espesor en la longitud de la membrana, y se favorece la formación de espesores más elevados, ya que la suspensión se encuentra en su concentración más alta.

Por tanto, a pesar de que la agitación de la suspensión puede favorecer el aumento del espesor de las capas, no es suficiente para evitar el efecto que puede tener la geometría y el incremento de la velocidad de llenado y extracción.

Concretamente, con la suspensión con polvo A.M1, la reducción del espesor ha favorecido la deposición de una capa con un buen aspecto superficial y un espesor más fino y adecuado, de entre 20 y 32 micras (CBP 81), unas 20 micras inferior. La sección de la membrana CBP 81 se muestra en la Figura 4-88 junto con la misma suspensión depositada mediante dip coating.

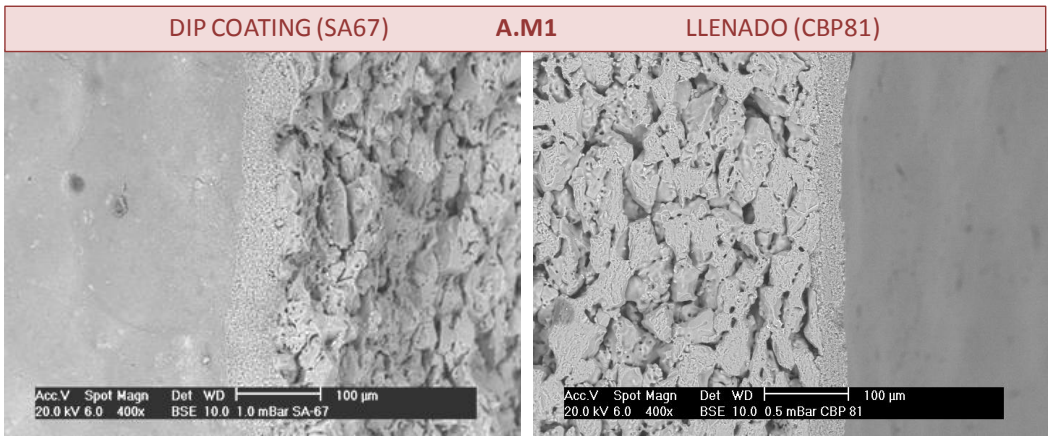


Figura 4-88. Sección de las membranas SA 67 y CBP 81.

Con el polvo B.M1 se aplicaron dos suspensiones, una de ellas con un 2% de ligante LM3 y otra con un 4% de ligante, ya que con ambas concentraciones se obtuvieron buenas capas mediante dip coating. En los ensayos de dip coating llamaron la atención los espesores de capa obtenidos con estas suspensiones, ya que las capas más gruesas las proporcionó la suspensión con un porcentaje de ligante menor, al contrario de lo esperado. Pero en las capas aplicadas mediante llenado con la misma suspensión (CBP47 y CBP48) la tendencia respecto al contenido de ligante fue la esperada, y las suspensiones con un 2% de ligante dieron lugar a capas finas y con aspecto rugoso de entre 2 y 8 micras de espesor. Con un 4% de ligante en cambio, el espesor fue mayor dando lugar a capas homogéneas de entre 10 y 20 micras.

Con esta última suspensión, con el fin de aumentar el espesor de la capa, se prepararon 3 suspensiones más. Dos de ellas aumentando el porcentaje de sólidos hasta un 30 y 33% (CBP64 y CBP82), y una tercera añadiendo un 0,15% de plastificante PM1 a la suspensión con un 30% de polvo (CBP62). Aumentando solamente la concentración de polvo hasta el 30% se consiguió aumentar el espesor de la capa ligeramente, hasta las 15-25 micras. Al aumentarlo hasta el 33% en cambio se produjo un drástico aumento del espesor, alcanzando las 130 micras y generando grietas en toda la superficie. Por tanto, el aumento del porcentaje de sólidos para aumentar el espesor de la capa es válido hasta cierto porcentaje crítico, a partir del cual el espesor aumenta de forma considerable. La adición del plastificante PM1 (0,15%) consiguió un aumento del espesor de la capa, alcanzando las 40-55 micras sin generar ningún tipo de defectos en la superficie.

Se consideró esta última formulación (30% polvo + 0,15% PM1) y la suspensión con solamente el incremento de polvo al 30% (CBP 64) como las óptimas para la deposición de capas con el polvo B.M1.

En la Figura 4-89 se muestra el corte transversal de las membranas CBP 48, 64 y 62, donde se aprecia el aumento de espesor de las capas tras el incremento del contenido de polvo y la adición del plastificante PM1, así como la superficie de la capa CBP 82, con un 33% de contenido de polvo y aspecto totalmente agrietado.

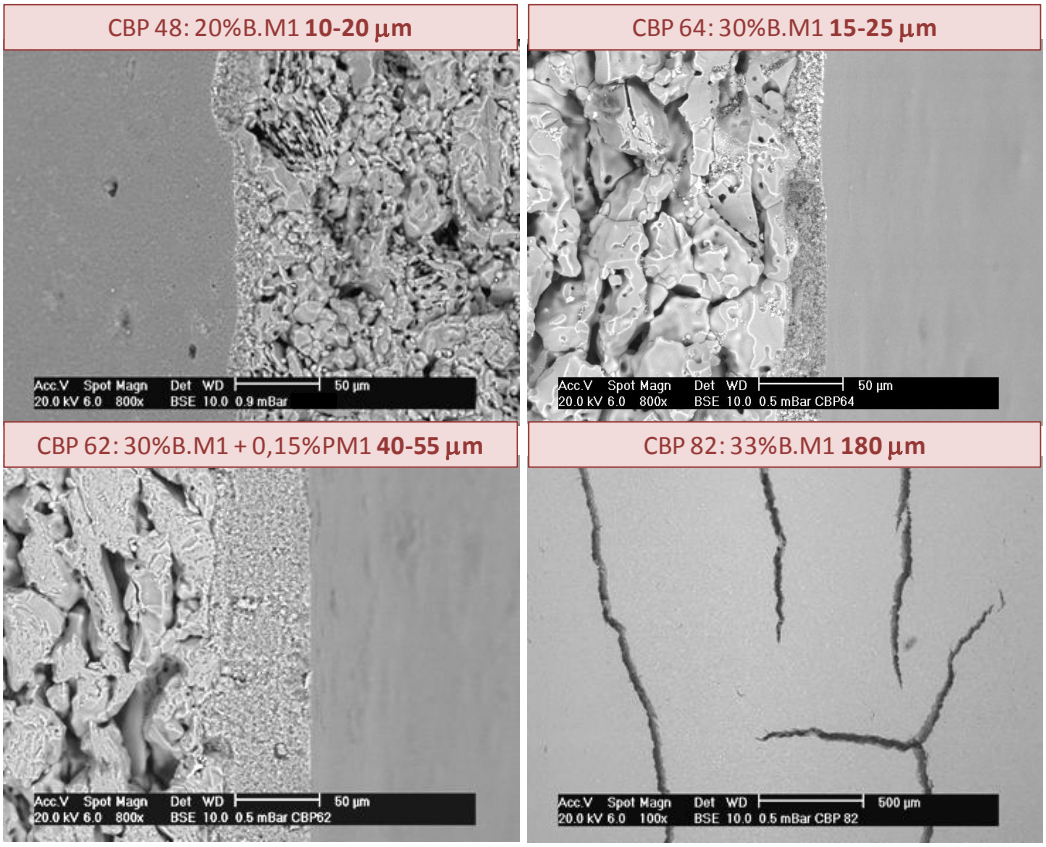


Figura 4-89. Sección de las membranas CBP 48, 64 y 62, y aspecto superficial de la capa CBP 82.

En el caso de la suspensión con polvo A.M2, se añadió a su composición un 0,15% y un 0,5% de plastificante PM1, en dos suspensiones diferentes (CBP60 y 61), con el fin de evitar los agujeros que aparecían en las capas sobre los soportes monocanal. Con un 0,15% de PM1, a pesar de haber incrementado la viscosidad de la suspensión, las capas que se obtuvieron mediante la aplicación de llenado fueron muy finas e irregulares, con un espesor máximo en zonas puntuales de 15 micras, y gran parte de la superficie del soporte sin cubrir. Se observó por tanto la misma tendencia que con los polvos A.M1 y B.M1, obteniendo espesores más finos tras el cambio de técnica empleado para su aplicación. Con un 0,5% de PM1 en cambio, la capa depositada creció hasta alcanzar las 20-35 micras y presentar un aspecto superficial homogéneo y libre de defectos.

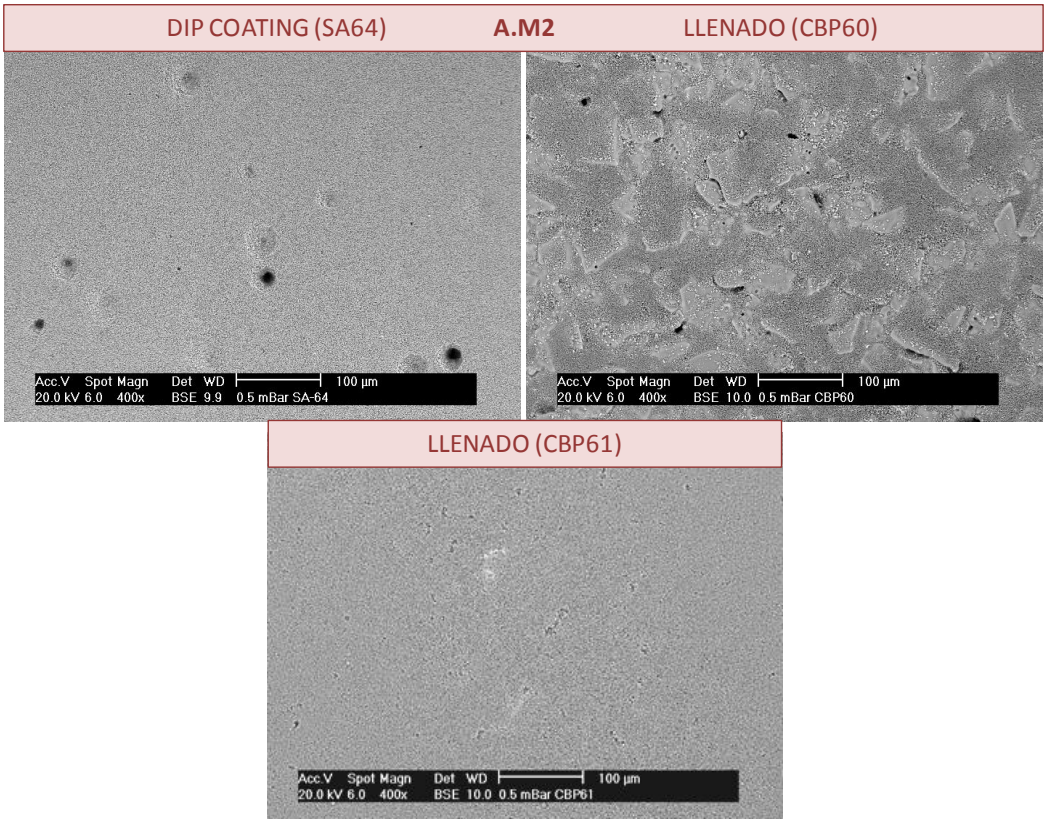


Figura 4-90. Aspecto superficial de las capas con polvo A.M2: SA 64, CBP 60 y CBP 61.

Por último, con el polvo A.M3, mediante dip coating se aplicaron dos suspensiones variando en cada una de ellas el porcentaje de dispersante y siendo en un caso del 0,5% y en el otro del 1%. Con estas suspensiones las capas presentaron superficies agrietadas, y con espesores similares, de entre 20 y 40 micras. Al realizar ensayos mediante llenado (CBP47 y CBP48) con las mismas suspensiones, el espesor de las capas en ambos casos fue muy irregular, con zonas en el que el espesor alcanza 25-30 micras y zonas en las que no llega siquiera a cubrir el soporte, a pesar de haber solucionado el problema de agrietamiento. Tomando como referencia la suspensión con un 1% de dispersante, y con objeto de obtener capas más homogéneas y de mayor espesor, se prepararon 2 nuevas suspensiones. En primer lugar se aumentó el porcentaje de polvo hasta el 30% (CBP 55) y en segundo lugar se adicionó también un 0,15% de PM1 (CBP59). El aumento de la concentración de polvo hasta el 30% consiguió homogeneizar el espesor de la capa y lograr un espesor entre 25 y 45 micras. El aspecto de la capa fue bueno sin que se observaran grietas. Por otro lado, añadiéndo también el plastificante, el espesor aumentó aún más hasta las 40 micras, manteniendo la homogeneidad y ausencia de defectos. Por tanto, con el polvo A.M3 es necesario emplear altas concentraciones de polvo para obtener capas con espesores regulares, y también puede conseguirse mediante la adición del plastificante. Además, se han conseguido eliminar las grietas generadas en las capas aplicadas mediante dip coating.

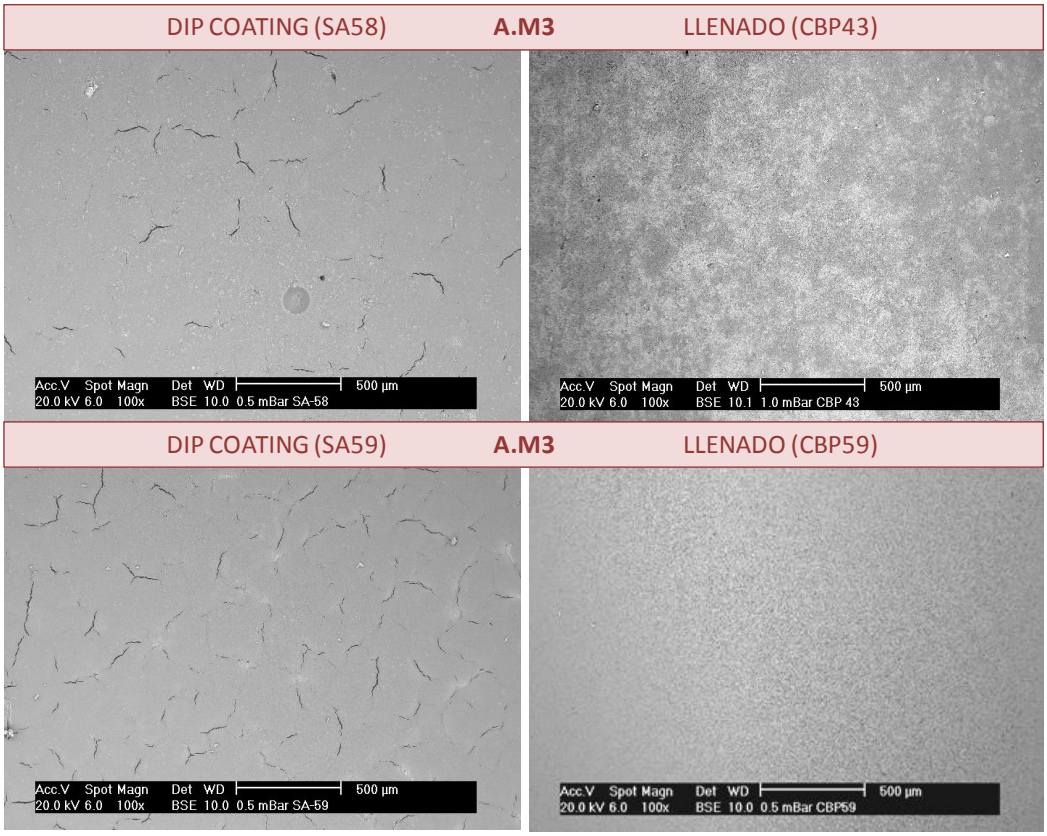


Figura 4-91. Aspecto superfical de las capas SA 58, SA 59, CBP 43 y CBP 59.

4.2.5.4.2 Suspensiones TiO_2

En la Tabla 4-43 se detalla la formulación de las suspensiones de titania, las condiciones de aplicación, así como el espesor y la calidad superficial de las capas aplicadas mediante la técnica de dip coating y llenado.

Tabla 4-43. Formulación de las suspensiones y características de las capas aplicadas mediante dip coating y llenado con los polvos de titania.

DIP COATING					LLENADO				
Formulación	$v_{II}/t/v_v$	Espesor (µm)	Aspecto	ID	Formulación	$v_{II}/t/v_v$	Espesor (µm)	Aspecto	ID
15% **T.M1** 2%LM3 0,5%DM	20/20/20	30-35	Grietas	SC73	+0,5% PM1	125/40/45	25-35	Bueno	CBP58
20% **T.M2** 2%LM3 0,5%DM	20/40/20	80-120	Bueno	SC74	15% **T.M2** + 0,5% PM1	125/40/45	35-40	Bueno	CBP56

Debido al problema de agrietamiento de las capas con el polvo de TiO_2 fino depositadas mediante la técnica de dip coating, a la misma suspensión se le adicionó también el plastificante PM1

para tratar de solucionarlo, tal y como se hizo con las suspensiones de Al_2O_3. Se adicionó un 0,5% del plastificante y se obtuvieron capas con un buen espesor, de entre 25 y 35 micras, que presentaban un buen aspecto superficial, como se puede observar en la Figura 4-92.

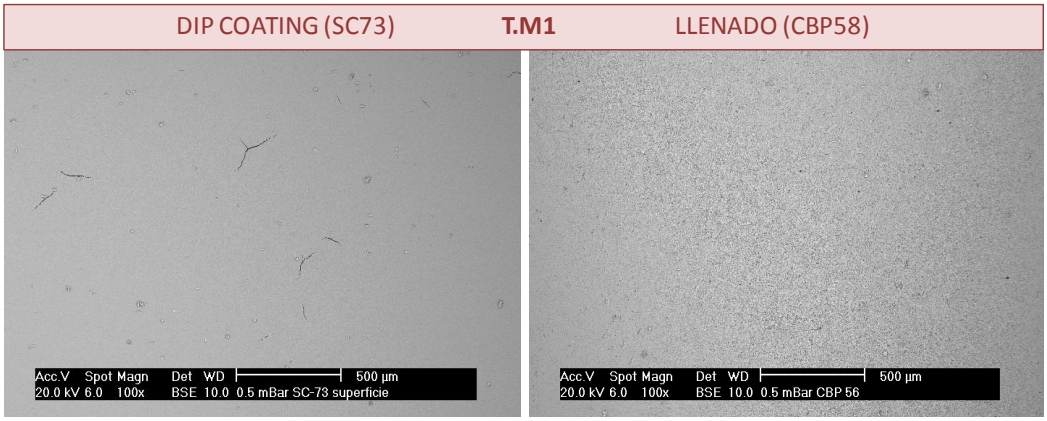


Figura 4-92. Aspecto superficial de las suspensiones con polvo T.M1 aplicadas mediante la técnica de dip coating (SC 73) y llenado (CBP 58).

La deposición de la suspensión con el polvo grueso de TiO_2 mediante dip coating dio lugar a capas con buen aspecto superficial, pero con un elevado espesor, de hasta 120 µm. Con el objeto de disminuir este espesor, se modificaron dos parámetros de la suspensión preparada con el polvo T.M2: por un lado se disminuyó el porcentaje de polvo del 20 al 15%, para evitar los elevados espesores que se obtuvieron mediante dip coating (80-120 micras), y por otro lado se añadió también un 0,5% de plastificante PM1, para mejorar la plasticidad de la capa. El resultado fue muy bueno, ya que las capas presentaron un buen aspecto superficial y un espesor entre 35 y 40 micras.

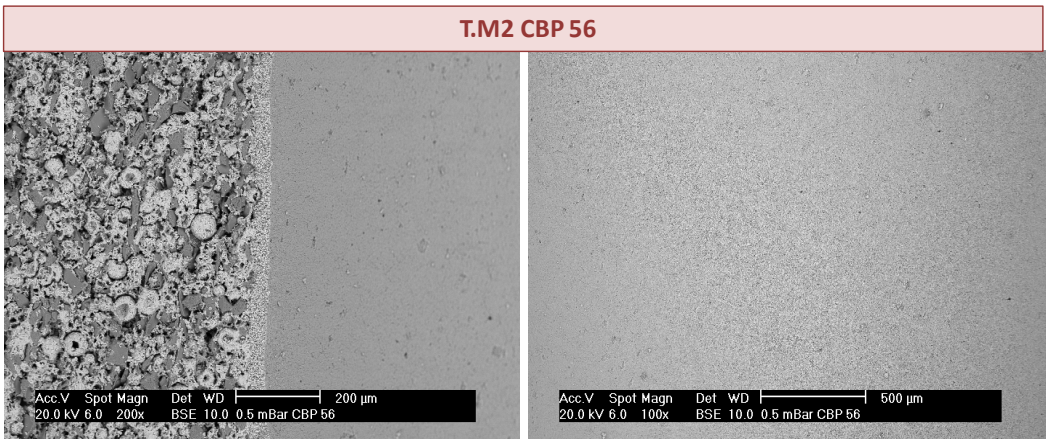


Figura 4-93. Sección y aspecto superficial de la capa CBP56.

4.2.5.5 Escalado longitudinal

El siguiente paso en la obtención de membranas para microfiltración fue el escalado longitudinal. Las membranas comerciales constan habitualmente de una longitud de 1180 mm, por lo cual la deposición de las capas se realizará sobre soportes con una longitud de aproximadamente 1200 mm, ya que tras el sinterizado los extremos de la membrana se cortan para eliminar las pequeñas irregularidades generadas durante el proceso de aplicación.

Antes de aplicar las capas directamente sobre soportes de 1200 mm, se realizaron ensayos sobre soportes de 300 mm, para conocer el efecto de la longitud del soporte en el espesor y calidad de las capas depositadas. De este modo, la aplicación de la capa se realizó en las mismas condiciones que sobre los soportes de 50 mm. Este estudio se realizó empleando las suspensiones que mejores espesores proporcionaron con los polvos A.M1 y A.M2:

20%A.M1 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,15%PM1
20%A.M2 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,5%PM1

La aplicación de las suspensiones se realizó en las mismas condiciones, a 125 mm/min de velocidad de llenado y a 45 mm/min de velocidad de vaciado. El tiempo de mantenimiento fue de 40 segundos con la suspensión de A.M1 y de 60 segundos con la suspensión de A.M2. Tras el secado y el tratamiento térmico, se analizó el espesor y la calidad superficial de las capas mediante microscopía electrónica. Las membranas de 300 mm se analizaron en tres zonas: en la zona inferior, desde donde se realiza el llenado, en la zona intermedia, entre 130 y 170 mm de longitud, y en la zona superior.

En la Figura 4-94 se pueden observar las micrografías del aspecto superficial de las capas aplicadas sobre el soporte de 50 mm y de 300 mm con las dos suspensiones. En las micrografías de la izquierda se muestran las capas aplicadas sobre los soportes de 50 mm, en las que se obtuvieron capas homogéneas con espesores entre 20 y 35 micras. En las micrografías de la derecha, se muestra el aspecto superficial de las capas sobre soportes de 300 mm analizadas en la zona central, y como se puede observar no se ha depositado suficiente material para cubrir toda la superficie del soporte.

Por tanto, la longitud del soporte sobre el cual se aplican las capas condiciona su espesor. Durante el tiempo de mantenimiento, la suspensión está en contacto de manera estática con la superficie sobre la cual se va a depositar, y al aumentar este tiempo el grosor de la capa depositada también aumenta. Este tiempo tiene el mismo efecto independientemente de la longitud del soporte. Por tanto, es durante el llenado y el vaciado cuando se producen las diferencias de espesor. Al aumentar la longitud de los soportes, también aumenta el tiempo de llenado y vaciado, y por tanto el tiempo que la suspensión se desliza por las paredes del soporte sobre el cual ya se ha depositado la

capa, especialmente durante el vaciado. Por tanto, manteniendo una misma velocidad, cuanto más tiempo se prolonguen el llenado y el vaciado, menor será la capa depositada.

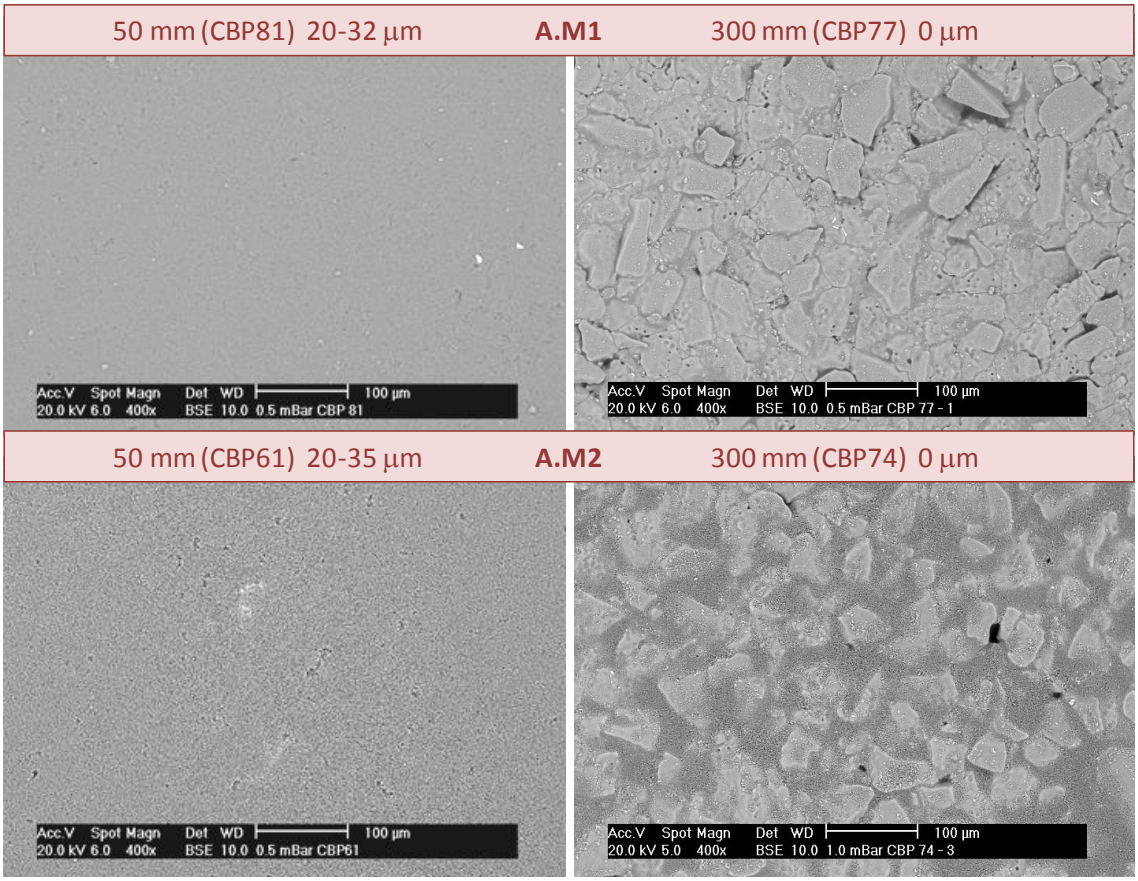


Figura 4-94. Comparación del aspecto superficial de las capas aplicadas sobre soporte de 50 y 300 mm de longitud.

Con el fin de lograr un espesor adecuado sobre los soportes de 300 mm, se decidió aumentar tanto el porcentaje de polvo de la suspensión como el tiempo de mantenimiento durante los ensayos. Por otro lado, se aumentó la velocidad de llenado, con el fin de acortar el tiempo de aplicación, y el vaciado se realizó mediante gravedad, sin forzar la extracción de la suspensión empleando la bomba. Por tanto, las nuevas condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Velocidad de llenado: 177 mm/min
- Tiempo de mantenimiento: 60 segundos
- Velocidad de vaciado: por gravedad

Las suspensiones que se emplearon para realizar el escalado hasta 300 mm fueron las siguientes:

A.M1 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,15%F4M

B.M1 + 4%LM3 + 0,5%DM

A.M2 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,5%PM1

A.M3 + 1,5%LM4 + 1%DM

T.M1 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,5%PM1

T.M2 + 2%LM3 + 0,5%DM + 0,5%PM1

Los porcentajes de polvo empleados fueron diferentes en función de cada suspensión. En la Figura 4-95 se muestra un diagrama en el que se presenta el espesor de las capas aplicadas con cada suspensión en función del porcentaje de polvo en cada una de ellas. La franja verde horizontal representa el rango de espesores adecuado para las capas (10-40 micras), y la franja roja corresponde a espesores demasiado finos que no aseguran una cobertura completa del soporte, por debajo de las 5 micras. Por tanto, se aceptarán como buenas las capas que tengan un espesor comprendido dentro del rango verde, o las que lo superen sin presentar defectos superficiales, especialmente grietas. Pero en ningún caso se aceptaran capas con espesores presentes en la franja roja, demasiado finas.

En un análisis general de los resultados, se observa que al modificar las condiciones de ensayo se ha favorecido el aumento del espesor. Esto puede constatarse si nos fijamos por ejemplo en las capas obtenidas con el polvo A.M1. Con un 20% de concentración de polvo el espesor de las capas es de entre 35 y 75 micras, mientras que con velocidades de llenado y vaciado más lentas y un tiempo de mantenimiento inferior no se logró cubrir la superficie del soporte (Figura 4-94). Lo mismo ocurre con la suspensión con polvo A.M2 (20% polvo), que tras modificar las condiciones de aplicación de la capa, esta ha dado lugar a espesores entre 2 y 20 micras. Este espesor es muy fino en algunas zonas, pero con las condiciones de llenado anterior no se conseguía cubrir el soporte en ninguna zona.

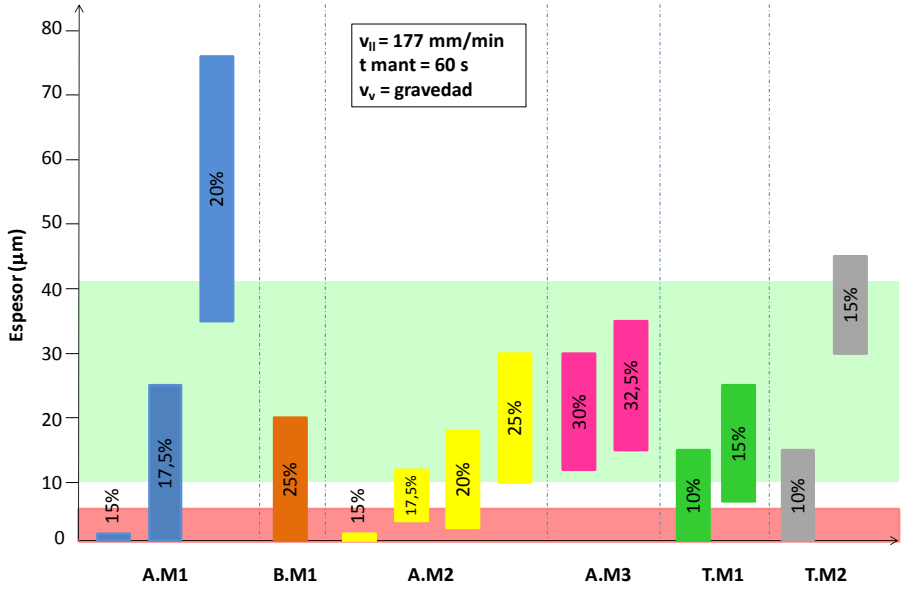


Figura 4-95. Espesor de las diferentes suspensiones en función del porcentaje de polvo.

El espesor de la capa con polvo A.M1 con un 20% de concentración de polvo dió lugar a una capa con un espesor adecuado, por encima del valor de 5 μm que se ha marcado como espesor mínimo, pero debido al elevado grosor en algunas zonas de la membranas, alcanzando incluso las 75 μm, las capas se agrietaron durante la sinterización.

Con el polvo A.M2, como se ha mencionado anteriormente, se consiguió aumentar el espesor de la capa empleando un 20% de concentración de polvo, pero no fue suficiente para evitar evitar zonas de la membrana con espesores inferiores a 5 μm. Por tanto, se incrementó el contenido de polvo hasta el 25% y se obtuvieron capas adecuadas con un espesor de entre 10 y 30 μm.

Se aplicaron dos suspensiones con polvo A.M3 en dos concentraciones de polvo diferentes: 30 y 32,5%. Los espesores de la capa en los dos casos fueron homogéneos y dentro del rago deseado, siendo algo más elevado al aumentar el contenido de polvo.

Con el polvo de titania más fino, T.M1, se depositó una capa empelando un 15% de polvo y obteniendo un espesor de 7-25 micras, casi por completo en el rango deseado. Por último, en el caso del polvo T.M2, con un 10% de concentración las capas presentaron un espesor demasiado fino, presentando zonas en las que el soporte no estaba cubierto. Aumentado el contenido de polvo en un 5% el espesor aumentó notablemente, alcanzando un espesor de entre 30 y 45 μm, dentro del rango deseado.

Hay una clara diferencia en la dificultad para obtener capas con espesores regulares sin grandes dispersiones de espesor, en función del tamaño de partícula del polvo que se deposita. Las suspensiones con polvo más fino son más sensibles a una mayor fuerza de capilaridad a través de los poros del soporte, debido a una mayor diferencia entre el tamaño de poro del soporte y el tamaño de partícula del polvo en suspensión. Además, hay que tener en cuenta que al ser suspensiones con una menor concentración de polvo, su viscosidad es menor y su permeabilidad a través del soporte mayor. Esto produce que se generen espesores más gruesos en los canales exteriores del soporte, donde las fuerzas de capilaridad son mayores, especialmente en la zona más exterior de estos canales, y capas mucho más finas en los canales interiores.

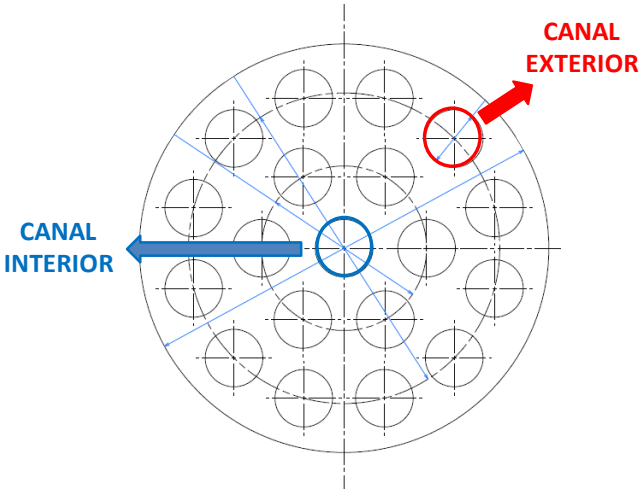


Figura 4-96. Canales interiores y exteriores en los soportes de 19 canales.

Esta disparidad en los espesores se ha observado en todas las capas aplicadas, pero es mucho más acusada en las capas depositadas con polvos finos. En la Figura 4-97 se muestran las micrografías de la capa aplicada con un 17,5% de A.M1 (CBP100). La micrografía de la izquierda corresponde a uno de los canales interiores de la membrana, donde el espesor se encuentra entre las 2 y las 10 micras. En los canales exteriores en cambio el espesor alcanzado es mucho mayor, tal y como se puede observar en la micrografía de la derecha, con espesores que superan las 20 micras.

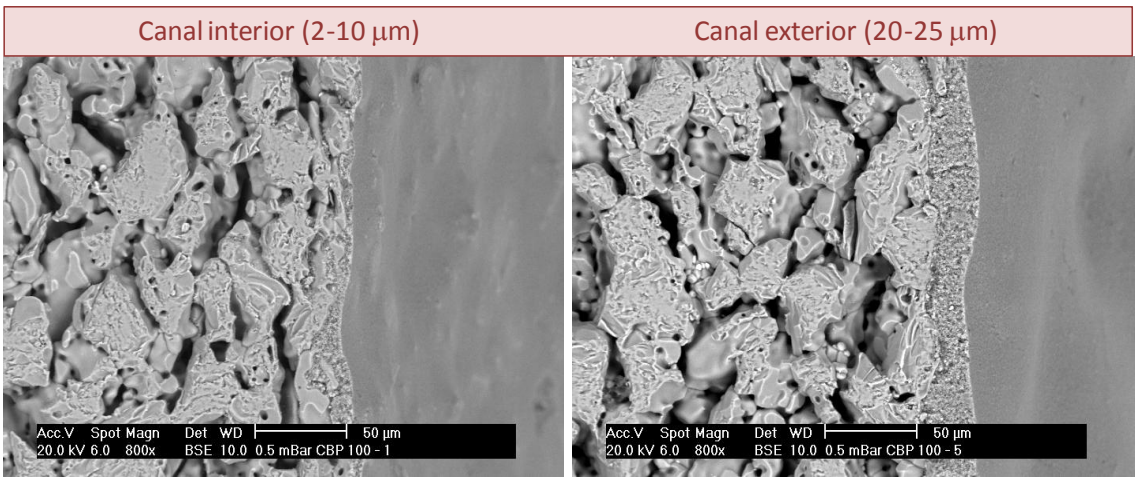


Figura 4-97. Diferencia del espesor de la capa CBP100 en el canal interior y en el exterior.

4.2.5.5.1 Aplicación de doble capa

Como se ha indicado, las irregularidades en el espesor de las capas aplicadas con polvos con tamaños de partícula finos se debieron en medida a la diferencia entre el tamaño de poro del soporte (6,7-7,3 micras) y el tamaño de partícula de los polvos finos (0,2-0,5 micras).

Debido a ello se estudió la posibilidad de depositar estas capas sobre capas intermedias que tuvieran un tamaño de poro inferior a la del soporte [157]. Concretamente, las capas con el polvo fino A.M1 se depositaron sobre capas con polvo A.M3, con un tamaño de poro de 0,69 μm, y las capas con el polvo T.M1 se depositaron sobre capas con el polvo de T.M2, con un tamaño de poro de 0,65 μm. En ambos casos se redujo considerablemente el gradiente entre el tamaño de poro de la superficie sobre la cual se deposita la capa y el tamaño de partícula del polvo que se va a depositar.

En la Tabla 4-44 se detallan las concentraciones de polvo empleadas para las capas intermedias (1ªcapa) y las capas activas (2ªcapa), así como el espesor de la capa activa.

Tabla 4-44. Características de las suspensiones empleadas en la aplicación de las capas dobles y espesor de la segunda capa.

	Polvo de la suspensión	%Polvo	Espesor (μm)	ID
1ªCAPA	A.M3	30	10-30	CBP115
2ªCAPA	A.M1	15	7-20	
1ªCAPA	T.M2	15	30-45	CBP84
2ªCAPA	T.M1	10	20-40	

En primer lugar, para la membrana de alúmina, la sspensión del polvo fino A.M1. Se depositó sobre una capa preparada con el polvo A.M3, y con un espesor de 10-30 micras (CBP115). La capa depositada alcanzó un espesor de entre 7 y 20 micras y cubrió por completo la superficie de la capa intermedia. La deposición de una capa intermedia permite reducir la rugosidad y la fuerza de capilaridad que posee el soporte, y por tanto, la capa activa puede cubrir la capa intermedia con un gradiente de espesor menor que si se hace sobre el soporte. El porcentaje de polvo A.M1 añadido en la suspensión fue de un 15%, inferior al porcentaje de polvo necesario para formar una capa directamente sobre el soporte (17,5-20%). Con esta suspensión, al aplicarla directamente sobre el soporte, no lo llega a cubrir totalmente, creando un espesor irregular y muy fino debido a que los poros del soporte son demasiado gruesos y las partículas del polvo A.M1 penetran en su interior. Por tanto, la formación y aumento de espesor de la capa se encuentra favorecido por una menor diferencia entre el tamaño de poro de la superficie sobre la cual se aplica y el tamaño de poro de la suspensión a depositar.

En la Figura 4-98 se muestra la sección transversal de la membrana formada por la capa intermedia de polvo A.M3 y la capa activa de polvo A.M1, con un espesor total de entre 20 y 50 μm (CBP 115). También se muestra la sección de la membrana con una única capa de polvo A.M1, con el mismo contenido en polvo y un espesor muy fino (CBP 92).

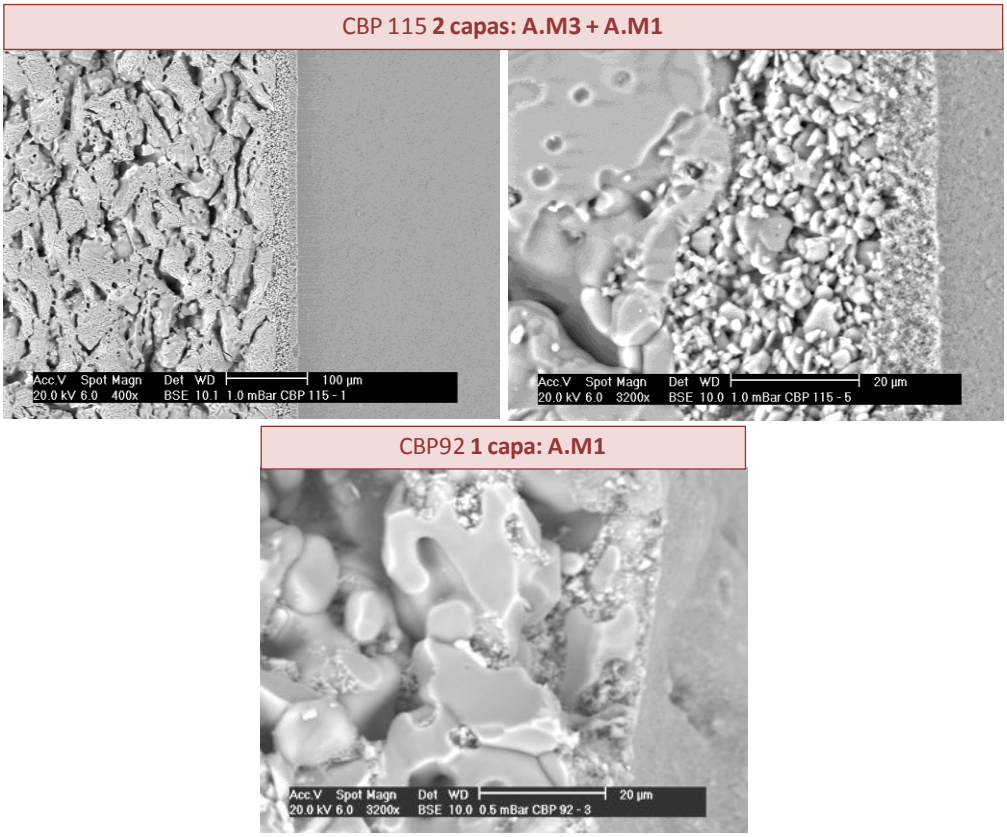


Figura 4-98. Sección de una membrana de alúmina formada por una capa intermedia de polvo A.M3 y una capa activa de A.M1 (CBP 115) y una membrana de A.M3 formada por una capa (CBP 92).

El polvo fino de titania se depositó sobre una capa de T.M2 con un espesor de entre 30 y 45 micras. El porcentaje de polvo de T.M1 utilizado fue del 10% y el espesor de la capa depositada fue de 20-40 micras. En las capas aplicadas directamente sobre el soporte también se utilizó esta concentración y en este caso también se consiguió depositar una capa, pero con un espesor más fino que sobre la capa intermedia de T.M2, observándose la misma tendencia que en los polvos de Al_2O_3. En la Figura 4-99 se muestran las micrografías de la sección de las 2 membranas.

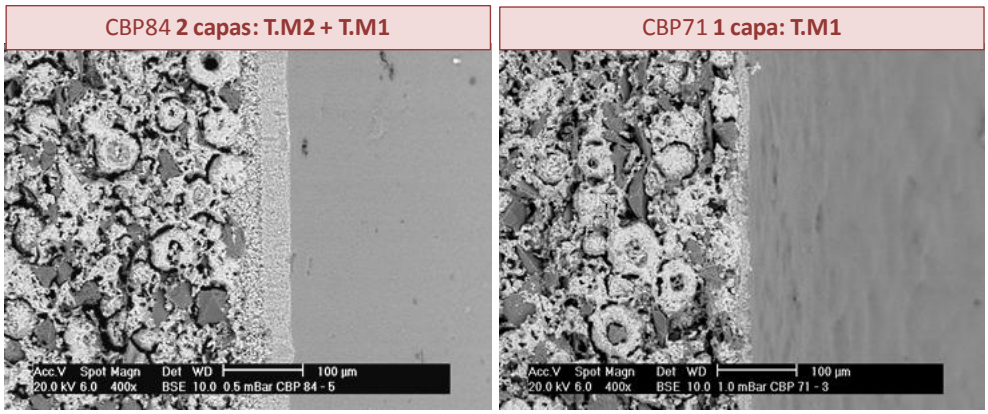


Figura 4-99. Sección de una membrana de titania formada por una capa intermedia de polvo T.M2 y una capa activa de T.M1 (CBP 84) y una membrana de T.M1 formada por una capa (CBP 71).

Las capas con polvos más gruesos proporcionaron buenos resultados aplicándolos directamente sobre el soporte, con espesores comprendidos en el rango de espesor deseado. Aún así, también se estudio la posibilidad de aplicar capas dobles, pero en este caso siendo las dos capas del mismo material, con dos objetivos principales:

- Corregir los pequeños defectos superficiales presentes en la superficie de la primera capa, como son microagujeros o pequeñas grietas. Para ello se aplicó una segunda capa con una concentración de polvo menor, que genera una fina capa sin aumentar en exceso el espesor [173].

- Disminuir los gradientes de espesor generados a lo largo de la membrana, ya que se observó que es espesor de las capas era algo menor en la zona inferior de la membrana, en el extremo desde el que se realiza el llenado, y mayor en la parte final. Por tanto, una vez aplicada la primera capa y tras el tratamiento térmico, se aplicó una segunda capa realizando el llenado por el extremo opuesto de la membrana.

En la Tabla 4-45 se resumen las características de las suspensiones empleadas para cada polvo, y el espesor de las capas obtenidas. También se muestra el espesor de la primera capa aplicada. En todos los casos se seleccionó para la primera capa la suspensión con la concentración de polvo que mejor espesor había proporcionado. En el caso del polvo A.M2, la suspensión con un 25% de concentración de polvo resultó en una capa con un espesor entre 10 y 30 micras. Tras la aplicación de la segunda capa, el espesor aumentó pero no se consiguió estrechar el rango de espesor, y se mantuvo entre 20 y 50 micras. Lo mismo ocurrió con los polvos A.M3 y T.M2. Con el polvo T.M2 el espesor fue mucho más heterogéneo y se llegaron a medir zonas con 60 μm de espesor.

Tabla 4-45. Características de las suspensiones empleadas en la aplicación de las capas dobles y espesores.

	Polvo de la suspensión	%Polvo	Espesor 1ªcapa (μm)	Espesor total (μm)	ID
1ªCAPA	A.M2	25	10-30		CBP120
2ªCAPA	A.M2	17,5		20-50	
1ªCAPA	A.M3	30	10-30		CBP124
2ªCAPA	A.M3	15		20-45	
1ªCAPA	T.M2	15	30-45		CBP126
2ªCAPA	T.M2	5		30-60	

En cuanto a la mejora del aspecto superficial, no se apreció una gran mejoría, aunque también hay que tener en cuenta que partíamos de capas (1ª capa) con una calidad superficial bastante buena,

sin apenas defectos. En la Figura 4-100 se muestra el aspecto superficial de la primera capa y la doble capa correspondientes al polvo A.M3. Fue en esta capa en la que se apreció cierta mejoría, ya que en la primera capa aplicada se observaban pequeños agujeros superficiales y un leve agrietamiento de la capa, debido probablemente a las tensiones generadas por la alta porosidad del soporte. En la capa depositada sobre esta última se observan menos microagujeros y las microgrietas quedan cubiertas por la segunda capa.

Por tanto, en el caso de los polvos más gruesos, la aplicación de la doble capa ofrece pequeñas ventajas respecto a la aplicación de una única capa, pero permite conseguir espesores mayores sin la necesidad de aumentar en exceso la concentración de polvo de las suspensiones, y proporciona pequeñas mejorías en la calidad superficial de las capas.

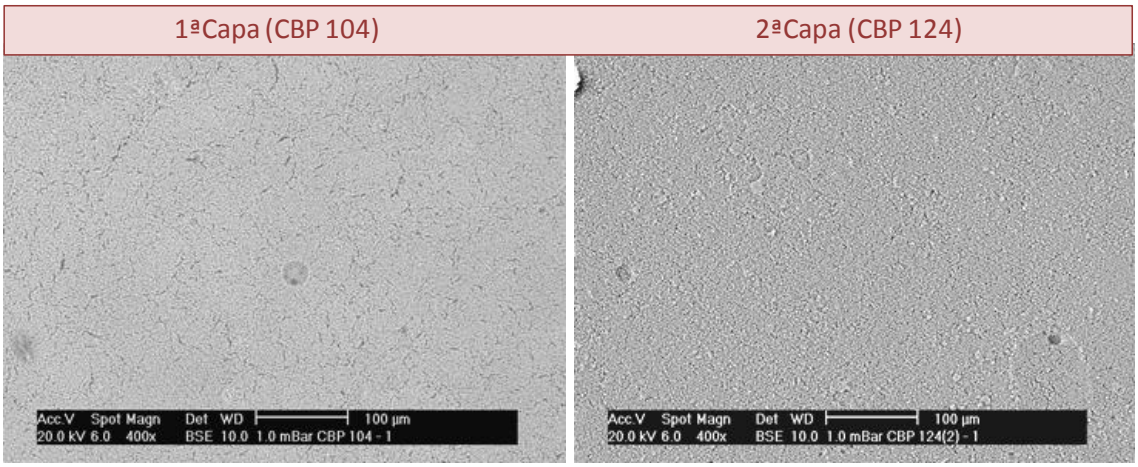


Figura 4-100. Aspecto superficial de la membrana con polvo A.M3 con una capa (izquierda) y dos capas (derecha).

4.2.5.5.2 Membranas de escalado industrial: 1200 mm

La última etapa en el escalado longitudinal fue depositar las capas sobre soportes con dimensiones comerciales, concretamente con 1200 mm de longitud. Debido al gran salto longitudinal, volvió a incrementarse la velocidad de llenado para reducir el tiempo de ensayo, hasta alcanzar los 470 mm/min. De este modo el llenado de los soportes se realizó en 3 minutos aproximadamente. La velocidad de vaciado se continuó realizando de manera libre, únicamente mediante el efecto de gravedad, y el tiempo de mantenimiento fue de 60 segundos.

Tras realizar diferentes deposiciones de capas variando el porcentaje de polvo, las formulaciones que mejores resultados proporcionaron fueron las que se detallan en la siguiente tabla. Con las suspensiones con polvo B.M1 no se consiguieron capas de espesor homogéneo, por lo que este polvo se descartó para su aplicación sobre soportes propios.

En todos los casos se empleó la deposición de doble capa, excepto en la suspensión con polvo A.M2, ya que empleando únicamente una capa el espesor de la capa y su calidad superficial fueron buenos.

Tabla 4-46. Características de las suspensiones y las capas depositadas sobre soportes de 1200 mm.

CAPA	Polvo de la suspensión	%Polvo	Espesor (µm)	Tamaño de poro (µm)
1ªCAPA	A.M3	35	7-35	0,08
2ªCAPA	A.M1	20	10-35	
1ªCAPA	A.M2	27,5	15-35	0,24
1ªCAPA	A.M3	35	10-50	0,69
2ªCAPA	A.M3	25		
1ªCAPA	T.M2	20	10-50	0,14
2ªCAPA	T.M1	15	15-35	
1ªCAPA	T.M2	20	20-65	0,65
2ªCAPA	T.M2	5		

En todas las membranas analizadas se midió el espesor en 4 zonas diferentes en función de la altura de la altura de la membrana: a 50 mm, 350 mm, 700 mm y 1100 mm de altura. En la Figura 4-101 se muestra el espesor de las capas activas en las cuatro zonas de medición.

Como se puede observar, el espesor de las capas activas correspondientes a los polvos A.M1, A.M2 y T.M1 se encuentran dentro del rango deseado. Las capas con tamaños de partícula más grueso, A.M3 y T.M2 mostraron un gradiente de espesor mayor, pero en todos los casos los espesores superaron las 10 micras, por lo que se tomaron por buenas para su posterior aplicación sobre soportes propios.

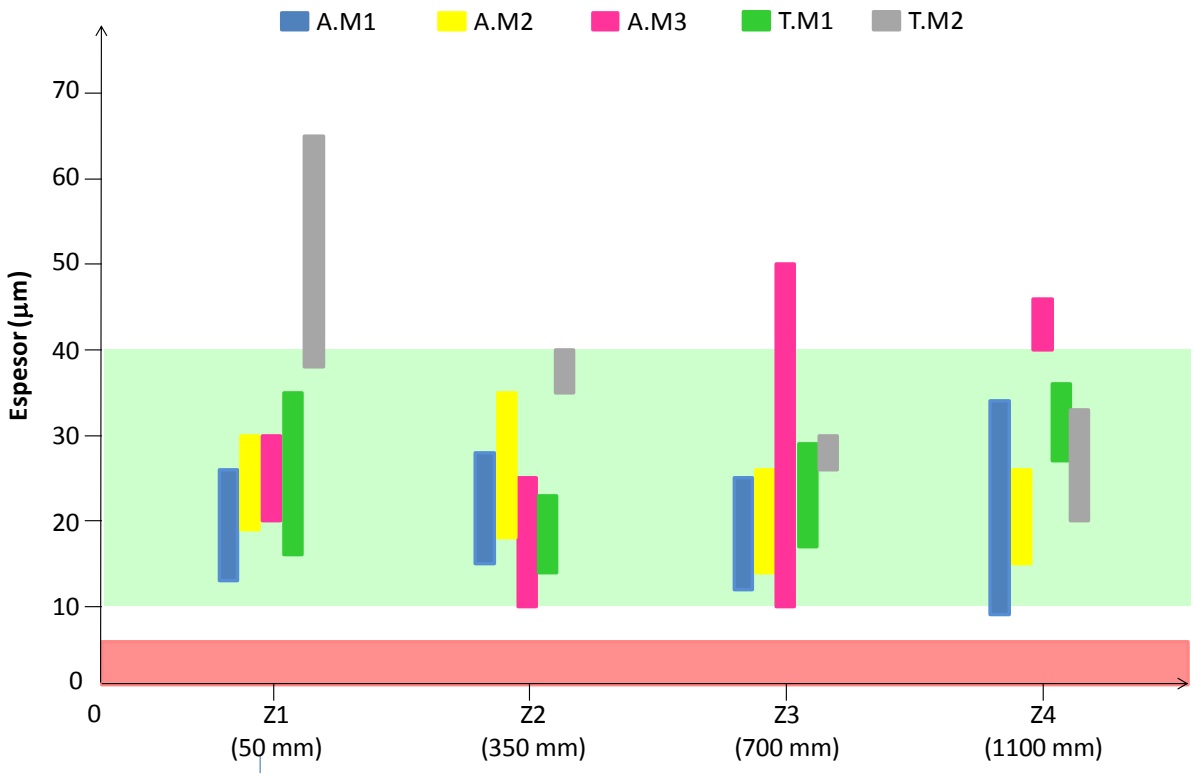


Figura 4-101. Espesor de las diferentes capas activas en las cuatro zonas de medición.

4.2.5.6 Conclusiones

Las principales conclusiones que se han alcanzado en el presente apartado son las siguientes:

❖ Mediante la preparación de las suspensiones con la agitación de alta cizalla, además de acortar el tiempo de preparación, se ha reducido la presencia de aglomerados por efecto del alto cizallamiento, generando suspensiones más estables. Existen una velocidad y tiempo de agitación críticos, a partir del cual se produce un aumento acusado de la temperatura de la suspensión y se pierde la distribución monomodal del tamaño de partícula.

❖ Se han seleccionado una velocidad de agitación de 5000 rpm y un tiempo de 10 minutos, obteniendo una distribución monomodal y estrecha de las partículas.

❖ La técnica de llenado o colaje para la aplicación de las capas supone una elevada reducción de la cantidad de suspensión necesaria respecto a la técnica de dip coating, especialmente en membranas de tamaño industrial, por encima del 48%.

❖ Las capas aplicadas mediante la técnica de llenado presentan un espesor menor con respecto a las aplicadas mediante dip coating, empleando las mismas suspensiones. Para comprender este comportamiento hay que tener en cuenta las variaciones que se han introducido, además de la propia técnica de llenado, como son: el cambio de geometría de los soportes, el tipo de mezclado de las suspensiones, la agitación durante el ensayo, las velocidades de llenado y vaciado, y también el tiempo

de mantenimiento empleados. Todos estos factores influyen en el espesor de la capa depositada, y como resultante de todas ellas se produce una reducción del espesor.

❖ Al igual que en el proceso de dip coating, la adición del plastificante PM1 también en los ensayos de llenado/colaje parece necesario para controlar el espesor de las capas activas y evitar el agrietamiento que se puede producir durante el secado y/o sinterización.

❖ Durante el escalado longitudinal, empleando las mismas suspensiones, el espesor de las capas disminuye a medida que aumenta la longitud del soporte sobre el que se va a depositar, debido a un mayor tiempo de llenado y vaciado de la suspensión. Durante este tiempo la suspensión arrastra el material depositado reduciendo su espesor.

❖ La aplicación de las capas con los polvos más finos (0,2-0,5 micras) sobre capas intermedias da lugar a capas más homogéneas que las depositadas directamente sobre el soporte. Esto se debe a la gran diferencia entre el tamaño de poro del soporte y el tamaño de partícula de los polvos, lo cual genera gradientes de espesor en diferentes zonas del soporte por su elevada permeabilidad y por efecto de su capilaridad. Empleando capas intermedias sobre las cuales depositar las suspensiones con polvo fino se reducen estas fuerzas capilares y se obtienen rangos de espesor más estrechos en todas las zonas de la membrana.

❖ La aplicación de la doble capa con las suspensiones con tamaños de polvo intermedio y gruesos no reduce las diferencias de espesor en una misma membrana, pero mejora ligeramente la calidad superficial de las capas y permite emplear suspensiones menos concentradas para obtener capas con espesores similares.

❖ Se han conseguido membranas con escalado longitudinal industrial con capas dentro del rango de espesores deseado con 5 de los polvos estudiados. Con los polvos más gruesos el espesor obtenido fue más heterogéneo, pero en todos los casos con espesores superiores a las 10 micras.

4.3 MEMBRANAS CERÁMICAS PROPIAS: SOPORTE Y CAPAS

Una vez realizado el estudio de la deposición de las capas sobre soportes comerciales, y a partir del momento en el que se desarrollaron los propios soportes, se estudió el desarrollo de las capas de microfiltración sobre los soportes propios.

El objetivo principal del trabajo realizado consiste en el desarrollo de membranas cerámicas para microfiltración. En este apartado se describe el escalado industrial de las membranas, donde las capas descritas en el capítulo anterior (apartado 4.2) son aplicadas directamente sobre el soporte cerámico propio, CEIT05 (apartado 4.1).

4.3.1 DEPOSICIÓN DE CAPAS CERÁMICAS SOBRE EL SOPORTE CEIT05

Las suspensiones desarrolladas con los polvos A.M1, A.M2 y A.M3 fueron las seleccionadas para su deposición sobre el soporte propio CEIT05. Se seleccionaron estos tres polvos de alúmina para el escalado industrial frente a los polvos de titania T.M1 y T.M2 por la posibilidad de obtener tres tamaños de poro diferentes, y por la mayor resistencia a la abrasión que presenta la alúmina frente a la titania.

La deposición de las capas es la etapa más lenta del proceso de producción, por lo que se decidió realizar los llenados sobre dos soportes simultáneamente, colocando una conexión en forma de "T" al final del tubo y empleando dos sistemas de embudo similares a los empleados en la aplicación sobre un único soporte. Debido al cambio de sistema, se variaron las velocidades de llenado y de vaciado para que en cada uno de los soportes se diesen las mismas condiciones que cuando se aplicaron sobre un único soporte. En la Tabla 4-47 se muestran las condiciones empleadas en el llenado de uno y dos soportes.

Tabla 4-47. Condiciones de llenado para la aplicación de capas sobre 1 soporte y 2 soportes simultáneamente.

CONDICIONES DE LLENADO	1 SOPORTE	2 SOPORTES
Velocidad llenado (mm/min)	470	830
Tiempo de mantenimiento (s)	60	60
Velocidad de vaciado (mm/min)	gravedad	1000

La modificación de la velocidad se realizó teniendo en cuenta el tiempo necesario para el llenado y el vaciado de la suspensión. En el llenado de un único soporte se emplearon 3 minutos aproximadamente para que la suspensión cubriera todo el soporte, y fue necesario alrededor de un minuto y medio para vaciarlo. Estos tiempos se lograron empleando una velocidad de llenado de 470 mm/min y realizando el vaciado por gravedad. En las deposiciones simultáneas fue necesaria una velocidad de llenado de 830 mm/min y una velocidad de vaciado de 1000 mm/min. El vaciado en este caso no se hizo por gravedad por la dificultad que conlleva hacerlo de manera simultánea en los dos soportes. El tiempo de mantenimiento se mantuvo en 60 segundos para las tres suspensiones.

Las primeras suspensiones depositadas fueron las de mayor tamaño de partícula: A.M2 y A.M3, ya que el polvo A.M1 se depositaría sobre éstas empleándolas como capa intermedia. Al caracterizar las capas depositadas mediante microscopía electrónica de barrido, se encontraron defectos no vistos

hasta ahora, en forma de escurridos o zonas puntuales en los que el espesor de la capa era prácticamente nulo. Estas zonas no se encontraban tan focalizadas en las zonas con menor fuerza de capilaridad del soporte, tal y como ocurría con las suspensiones con polvos finos sobre soportes comerciales, pero el aspecto es similar.

En la Figura 4-102 se muestran dos imágenes del aspecto superficial de la capa. En las zonas de menor espesor se puede ver el soporte y una gran cantidad de agujeros de gran tamaño. En cambio, hay zonas alrededor con un mayor espesor que cubre el soporte, aunque también tienen agujeros. Estos defectos se encuentran a lo largo de toda la superficie e incluso se ven afectados canales en toda su longitud.

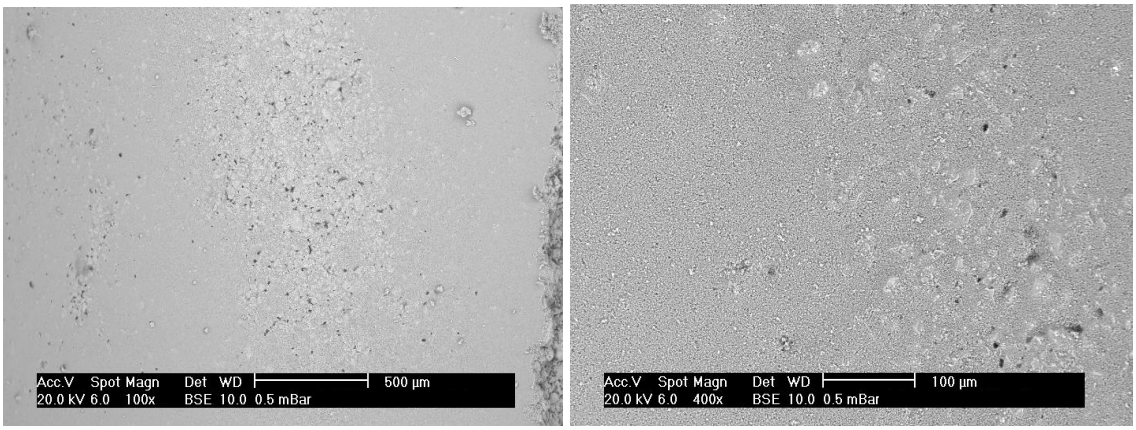


Figura 4-102. Defectos en capas con polvo A.M2 sobre soporte CEIT05.

Cuando se definieron los objetivos para el desarrollo de los soportes cerámicos, se planteó la necesidad de un tamaño de poro inferior a 8 micras para evitar una elevada diferencia respecto al tamaño de partícula del polvo que se fuera a depositar. La principal consecuencia de esta elevada diferencia es la intrusión de las partículas finas de polvo en el interior de los poros del soporte, evitando la formación de una capa con espesor homogéneo.

Los soportes desarrollados a partir del polvo CEIT05 presentan un tamaño de poro ligeramente superior a las 8 micras, siendo esta la única característica que no se pudo alcanzar de los objetivos planteados. En la deposición de las capas con polvos gruesos sobre los soportes comerciales no se apreció este efecto debido a que el tamaño de poro de estos soportes es de entre 6,7 y 7,3 micras, claramente inferior.

Por tanto, vista la imposibilidad de lograr capas con un espesor homogéneo y una buena calidad superficial empleando los soportes desarrollados con el polvo CEIT05, se decidió modificar la composición de este polvo para obtener soportes con un tamaño de poro menor, más próximo al límite

inferior del objetivo planteado (6 micras), que permita la deposición de las suspensiones con los tres polvos estudiados.

4.3.2 DESARROLLO DEL NUEVO SOPORTE CEIT11

A continuación se detallan los cambios realizados en la formulación de la pasta cerámica respecto a la empleada con el polvo CEIT 05, y las principales razonas que impulsaron a realizar estos cambios:

❖ **Modificación de la formulación de la mezcla de polvos:** En la siguiente tabla se compara la composición del polvo CEIT 05 y el polvo CEIT 11, que fue el que finalmente se seleccionó para el escalado industrial.

Tabla 4-48. Composición de los polvos atomizados CEIT 05 y CEIT 11.

	CEIT05	CEIT11
Al_2O_3 B.E1 (%)	25	22
Al_2O_3 B.E2 (%)	70	60
Al_2O_3 B.E3 (%)	-	9
Arcilla (%)	2,5	6,5
Otros* (%)	2,5	2,5

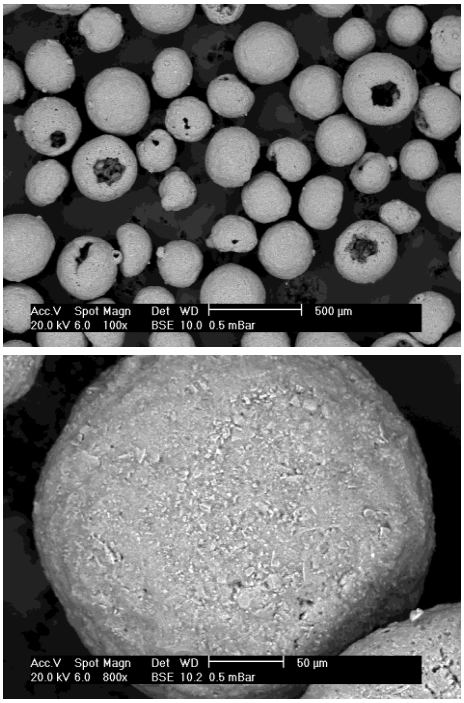
*Emulsionantes, aglutinantes.

Las principales diferencias en la composición de los dos polvos son dos:

- **Adición de un polvo de alúmina de menor tamaño de partícula.** Este polvo, denominado B.E3, tiene un tamaño de partícula de 0,4 micras y se ha adicionado con el objetivo de disminuir el tamaño de poro del soporte. En consecuencia, se ha disminuido el porcentaje de los polvos B.E1 y B.E2, especialmente el de este último, que corresponde al polvo con el tamaño de partícula más grueso (<200 μm). Al disminuir el porcentaje del polvo más grueso se ha tratado también de homogeneizar el tamaño de poro del soporte consiguiendo una distribución del tamaño de poro más estrecha.

- **Aumento del porcentaje de arcilla**. Como ya se vió en el apartado 4.1.2, dedicado al desarrollo del soporte cerámico, la adición de esta arcilla permite alcanzar una buena densificación del material a temperaturas inferiores a las convencionales, confiriéndole una elevada resistencia mecánica. Además, evita el crecimiento del tamaño de poro como ya se comprobó con el polvo CEIT 01. Por tanto, se ha decidido aumentar su porcentaje hasta un 6,5%, tanto para evitar tamaños de poro elevados como para mejorar su resistencia mecánica.

El aspecto del polvo CEIT 11 se muestra en la Figura 4-103. Todo el polvo está bien atomizado y no se ven partículas sueltas. En comparación con el polvo CEIT 05, este polvo tiene una fracción de tamaños de gránulo algo más finos, pero como ya hemos comentado anteriormente este es un parámetro que no podemos controlar.



	CEIT05	CEIT11
Tamaño de gránulos (µm)	200-550	100-600
%Si en superficie de gránulos	1,7-2,0	4,6 -5,3

Figura 4-103. Microestructura y características del polvo CEIT 11.

Se ha medido también el porcentaje de silicio presente en la superficie de los gránulos, para verificar el aumento del contenido de la arcilla. En el polvo CEIT 05 la cantidad de Si medido fue de entre un 1,7 y 2%, mientras que en el polvo CEIT 11 su porcentaje es mucho mayor, alcanzando valores entre 4,6 y 5,3%. Estos porcentajes son menores a los indicados en su formulación (2,5 y 6,5% respectivamente), ya que la medición es únicamente correspondiente al contenido de Si, y no al de la arcilla. De todos modos, el aumento de la cantidad de silicio, de entre 2,3 y 3,1 veces más, es similar al aumento del porcentaje de arcilla, de 2,6 veces.

- **Aumento de la temperatura de sinterización**. Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los soportes, se incrementó la temperatura de sinterización hasta los 1485ºC. Con el incremento de la resistencia mecánica, además de disminuir el riesgo de fractura de las membranas durante su transporte, también se pretende mejorar su resistencia química, necesaria en procesos en los que el fluido a tratar presente pH-s muy alcalinos ó muy ácidos, y en procesos que requieran lavados muy agresivos.

Los plastificantes y los lubricantes empleados fueron los mismos que se utilizaron en la preparación de los soportes con el polvo CEIT 05, y también se añadieron en la misma concentración: 3,5% PE2 y un 3% de lubricantes. La cantidad de H_2O empleada varió entre un 11 y un 12%.

La extrusión de estos soportes se llevó a cabo sin ningún problema, empleando presiones de extrusión de entre 55 y 65 bar, y obteniendo soportes sin grietas ni defectos.

En primer lugar se caracterizó la microestructura de estos soportes. En la Figura 4-104 se muestra una comparación de la microestructura de 3 soportes: el soporte CEIT05 desarrollado en el escalado semi-industrial (Apartado 4.1.2.2.4), el soporte CEIT 11 desarrollado para la aplicación de capas, y el soporte comercial compuesto por Al_2O_3.

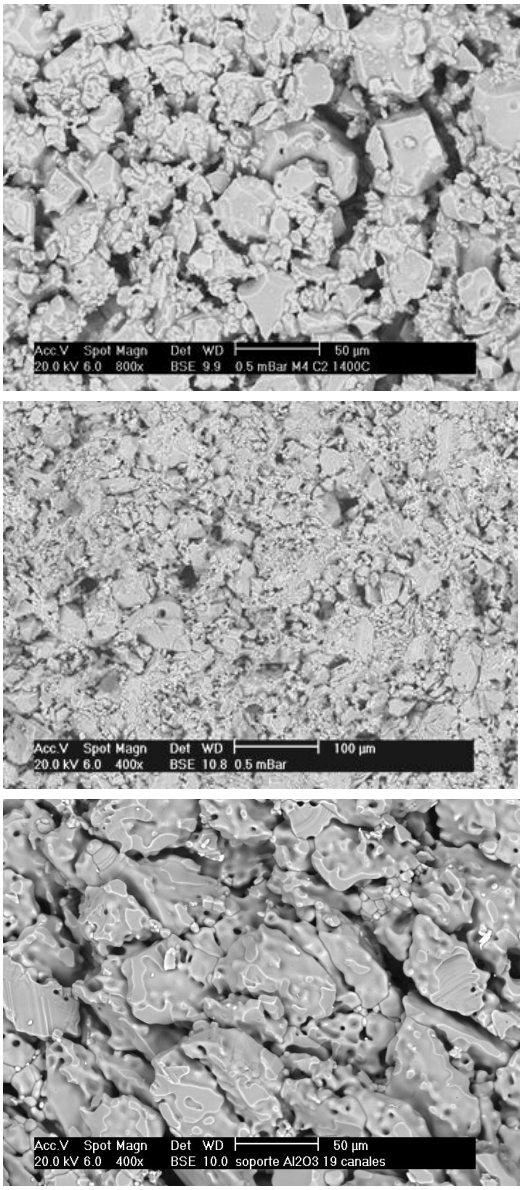
Si se compara el soporte desarrollado con el polvo CEIT 05 y el desarrollado con el polvo CEIT 11, se observa principalmente una distribución del tamaño de partícula más fina en este último. Como ya hemos detallado en la Tabla 4-48, el soporte CEIT 11 cuenta en su formulación con un polvo de alúmina de 0,4 micras de tamaño de partícula y se ha disminuido el porcentaje de los polvos más gruesos respecto al polvo CEIT 05. También se observa que en el soporte CEIT 11 el material se encuentra más compacto, es decir, que no se distinguen claramente las partículas que forman el soporte. Esto se debe al mayor conteindo de arcilla, que forma una fase líquida durante la sinterización de los soportes.

En la Figura 4-104 también se compara la microestructura del soporte CEIT 11 con el soporte comercial de alúmina empleado en el estudio de la deposición de las capas para microfiltración. Se aprecia claramente que el tamaño de partícula medio del soporte CEIT 11 es muy inferior al del soporte comercial.

Además de la microestructura, también se caracterizó la porosidad del nuevo soporte. En la Tabla 4-49 se comparan los datos obtenidos respecto a los de los soportes fabricados con el polvo CEIT05, sinterizados a 1400ºC, y el soporte comercial.

Al añadir la fracción de tamaño de partículas más finas y tras disminuir el contenido de partículas más gruesas, se ha conseguido disminuir el tamaño de poro del soporte. El valor medio obtenido es de 5,6 micras, frente a las 8,0 micras del soporte CEIT 05. Respecto a los objetivos planteados, 6-8 micras, este tamaño de poro se encuentra en el límite inferior.

El porcentaje de porosidad del soporte CEIT 11, a pesar de ser superior al del soporte comercial, es ligeramente menor que el del soporte CEIT 05, debido principalmente al incremento de la temperatura de sinterización, desde los 1400ºC del soporte CEIT 05 a los 1485ºC del soporte CEIT 11.



POLVO CEIT 05
2,5% Arcilla
0% Al_2O_3 B.E3

POLVO CEIT 11
6,5% Arcilla
9% Al_2O_3 B.E3

SOPORTE COMERCIAL Al_2O_3

Figura 4-104. Comparación de la microestructura de los soportes con polvo CEIT 05, CEIT 11 y el soporte comercial de Al_2O_3.

Tabla 4-49. Características del soporte comercial Al_2O_3, CEIT 05, CEIT 11 y CEIT 11 modificado.

	COMERCIAL Al_2O_3	CEIT 05	CEIT 11	CEIT 11 MOD. (7%AFP)
Temperatura (°C)	-	1400	1485	1485
Tamaño de poro (µm)	7,3	8,0	5,6	5,7
Porosidad (%)	22,5	32,0	29,0	34
Resistencia a la flexión (MPa)	113 ± 2	44 ± 4	-	81 ± 6

Para aumentar el porcentaje de porosidad se adicionó a la pasta cerámica un agente orgánico formador de porosidad (AFP), que tras su eliminación durante el tratamiento térmico actúa únicamente proporcionando un porcentaje de porosidad extra. Se adicionó hasta un 7% de este compuesto.

Las características de los soportes desarrollados con la pasta CEIT 11 modificada por la adición de un 7% de AFP, se encuentran reflejados también el la Tabla 4-49. Como se puede observar, gracias al agente formador de poros se ha aumentado el porcentaje de porosidad en un 5%, hasta alcanzar el 34%. Este porcentaje de porosidad es incluso superior a la porosidad del soporte CEIT 05, a pesar de estar sinterizado a una temperatura superior. Por otro lado, la adición de este agente no ha tenido una gran influencia en al tamaño de poro, que se ha mantenido en 5,7 μm.

Comparando la curva de porosimetría del soporte CEIT 11 modificado con el soporte CEIT 05, se observa que en el nuevo soporte la distribución del tamaño de poro es más estrecha, tal y como se observa en la Figura 4-105. Al disminuir el contenido de partículas más gruesas se ha eliminado la fracción de tamaños de poro más gruesas. Esta distribución más estrecha y homogénea favorecerá que la deposición de las capas sea también más regular, ya que las fuerzas de capilaridad del soporte serán también más homogéneas.

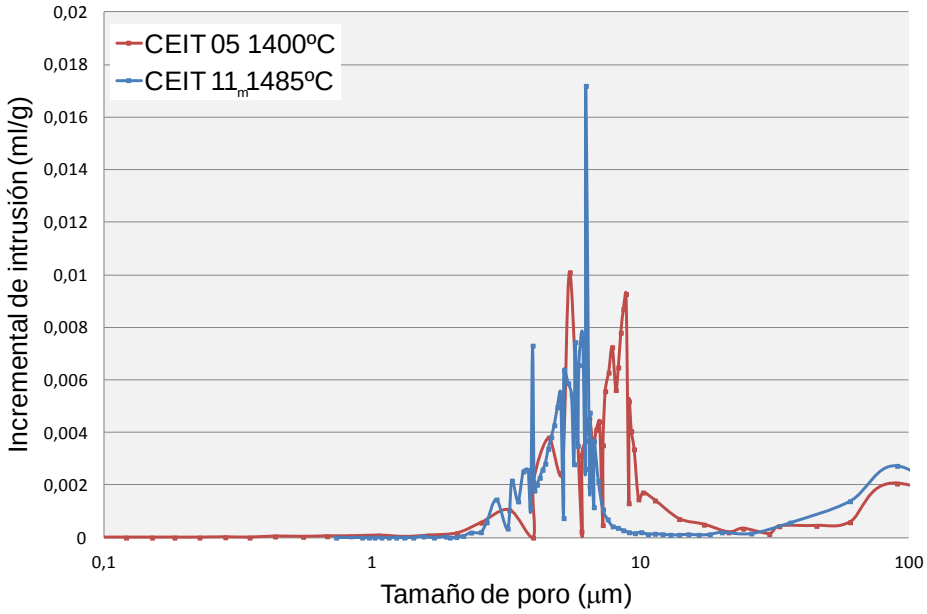


Figura 4-105. Distribución del tamaño de poro de los soportes CEIT 05 y CEIT 11 modificado.

Por último, este incremento en la porosidad del soporte CEIT 11 modificado no se ha traducido en una disminución de la resistencia mecánica, que ha aumentando considerablemente respecto al soporte CEIT 05, hasta superar los 80 MPa, debido al aumento de la temperatura de sinterización y el incremento en el contenido de la arcilla.

Por tanto, gracias a las diferentes modificaciones realizadas sobre la formulación de los soportes CEIT 05, se ha conseguido disminuir y reducir la distribución del tamaño de poro del soporte, aumentar el porcentaje de porosidad e incrementar la resistencia mecánica de los soportes.

4.3.3 DEPOSICIÓN DE CAPAS SOBRE EL SOPORTE CEIT 11 MODIFICADO

Al modificar las características del soporte, también se modificó ligeramente la formulación de las suspensiones. Se adicionó o se incrementó el contenido de plastificante PM1 para proporcionar una mayor viscosidad a la suspensión y de este modo conseguir un espesor mayor de las capas. Además, debido a la distribución más homogénea y más fina del tamaño de poro del soporte, se trató de conseguir que estos espesores fueran suficientemente gruesos para evitar la necesidad de emplear capas dobles, y por tanto, abaratar el coste de producción evitando un segundo tratamiento térmico. De todos modos, para evitar el uso de las dobles capas se tuvo que comprobar que la calidad superficial de las capas era la adecuada y que no presentaban defectos como microagujeros o microgrietas.

En la Tabla 4-50 se muestra una comparación de la composición de las suspensiones empleadas en su deposición sobre los soportes comerciales y sobre el soporte CEIT 11 modificado, así como el número de capas aplicadas. También se muestra el espesor de estas capas sobre ambos soportes.

Tabla 4-50. Composición de las suspensiones y espesor de las capas aplicadas sobre soporte comercial y CEIT 11 modificado.

Polvo capa	Soporte	Nº de capas	%Polvo	%PM1	Espesor capa activa (μm)
A.M1	Comercial	2	35 (A.M3) + 20 (A.M1)	0 (A.M3) + 0,15 (A.M1)	10-35
	CEIT 11 mod.	1	22	1	15-35
A.M2	Comercial	1	27,5	0,5	15-35
	CEIT 11 mod.	1	22	1,5	10-45
A.M3	Comercial	2	35 + 25	0	10-50
	CEIT 11 mod.	1	25	2	10-40

En la deposición sobre soportes comerciales, se emplearon dos capas para aplicar los polvos A.M1 y A.M3. El primero de ellos se aplicó sobre una capa intermedia del polvo A.M3, y la membrana con el polvo A.M3 se obtuvo aplicando una doble capa del mismo material. El principal motivo para aplicar la doble capa con el polvo fino fue el alto gradiente de espesor en la membrana por la alta fuerza de capilaridad del soporte. En el caso del polvo A.M3, el motivo principal fue el alto contenido de polvo necesario en la suspensión para conseguir el espesor necesario. Debido al menor

tamaño de poro del soporte, la deposición de capas más gruesas con un mismo contenido en sólidos se ve favorecida. Además, una distribución de tamaño de poro más estrecha genera menores variaciones de la fuerza de capilaridad en el soporte, y por tanto, menores gradientes de espesor. Por último, se incrementó también el contenido del plastificante PM1 para obtener una buena viscosidad de las suspensiones y espesores más gruesos sin necesidad de emplear altos contenidos de polvo.

Concretamente, con un 22% de polvo A.M3 y un incremento de PM1 hasta el 1%, se han obtenido capas regulares con un espesor de entre 15 y 35 micras, dentro del rango deseado. En las suspensiones con polvo A.M3 se pudo reducir el porcentaje de polvo hasta el 25%, aumentando a su vez el porcentaje de PM1 hasta el 2%. De este modo, y con una sola capa, se obtuvieron espesores de 10 a 40 micras.

Las capas con polvo A.M2 ya pudieron depositarse sobre los soportes comerciales aplicando una sola capa con un 27,5% de polvo y un 0,5% de PM1. Sobre los soportes CEIT 11 modificados se ha reducido el contenido de polvo hasta el 25% y se ha incrementado el contenido de plastificante hasta el 1,5%. El espesor de las capas a lo largo de la membrana fue de 10 a 45 micras.

En la Figura 4-106 se muestra el aspecto superficial de las capas obtenidas con las suspensiones detalladas en la tabla anterior.

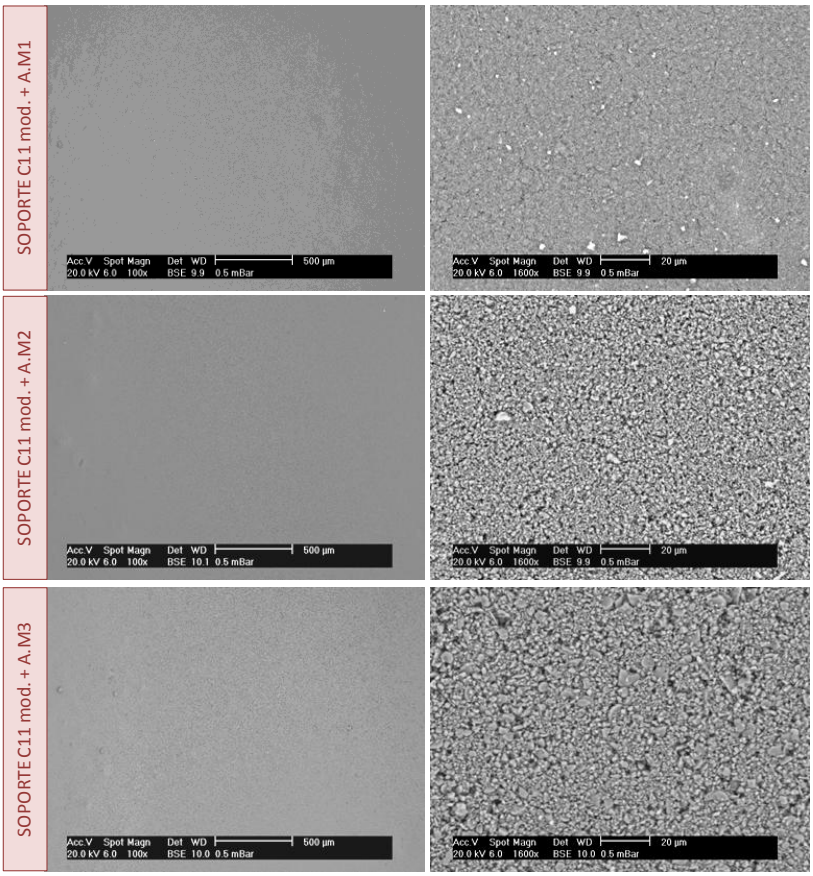


Figura 4-106. Aspecto superficial de las capas depositadas sobre el soporte CEIT 11 modificado.

En las micrografías de la izquierda se muestra un aspecto general de las capas, donde no se observan defectos en ninguno de los tres casos. En las micrografías de la derecha se muestran las mismas capas con mayor detalle, donde se ve claramente la diferencia del tamaño de partículas y del tamaño de los poros de las tres capas. También se observan algunos defectos superficiales en forma de microagujeros especialmente en las capas preparadas con el polvo A.M3. Estos microagujeros al no alcanzar el soporte no afectan a la selectividad de la membrana, aunque pueden afectar levemente a su permeabilidad, ya que durante el funcionamiento de la membrana estos pequeños defectos superficiales tienen a colmatarse rápidamente con el material que se están filtrando.

La porosidad de las membranas fue caracterizada mediante porosimetría de mercurio, más concretamente su tamaño de poro. En este caso los ensayos se realizaron directamente sobre muestras de las membranas, y no sobre capas no soportadas. En la Figura 4-107 se muestran las tres curvas de porosimetría. En cada una de ellas se observa a la derecha, en los tamaños de poro más gruesos, los picos correspondientes a la porosidad del soporte. A la izquierda se distinguen los picos correspondientes a las capas activas. Como se puede observar en el detalle de estos picos, tenemos tres capas con tres distribuciones de tamaño de poro diferentes. A partir de estas curvas se ha medido el tamaño de poro medio de estas capas, y se han obtenido valores de 0,15 μm (A.M1), 0,40 μm (A.M2) y 0,66 μm (A.M3).

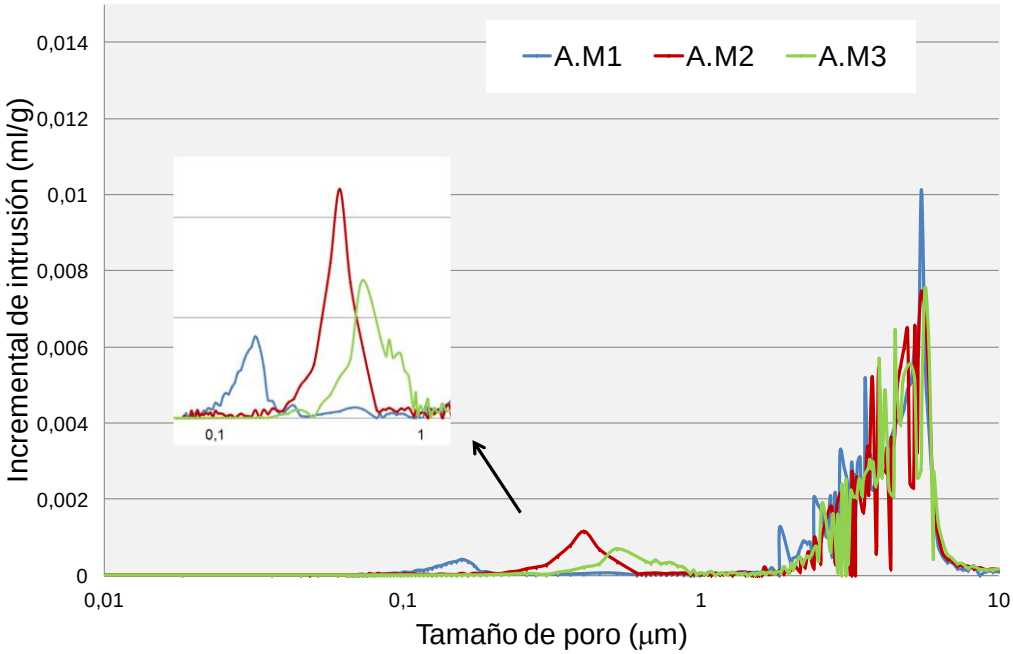


Figura 4-107. Porosimetría de Hg de las membranas con capas A.M1, A.M2 y A.M3.

En la Tabla 4-51 se comparan los datos de tamaño de poro obtenidos en los ensayos con capas no soportadas con los datos obtenidos en las medidas directamente sobre las membranas, tanto con soportes propios como con soportes comerciales. Tanto en las capas con polvo A.M1 como con polvo A.M2 se observa que en las capas soportadas el tamaño de poro es mayor, especialmente en el caso del polvo intermedio, en el que el tamaño aumenta desde las 0,24 micras a las 0,38 μm en capas depositadas sobre soportes propios, y 0,40 micras en las depositadas sobre soportes comerciales. El motivo de este aumento puede deberse a que el contenido de aditivos orgánicos en las suspensiones con las que se prepararon las capas soportadas fue mayor que la de las suspensiones analizadas en las capas no soportadas. El incremento de estos aditivos orgánicos se ha debido a la adición del plastificante PM1, aditivo que no contenían las primeras suspensiones analizadas. En cambio, en las capas analizadas con el polvo A.M3 apenas se han encontrado diferencias en el tamaño de poro, siendo de 0,66 micras en las capas soportadas. Por tanto, el efecto de los contenidos orgánico sería más importante en los polvos más finos. Además del contenido de orgánicos, también la propia deposición sobre un soporte puede influir en la diferente construcción de los poros, en función del tamaño de partícula. De ese modo, en los polvos más finos, la deposición de las capas sobre un soporte poroso conlleva la formación de poros más gruesos, que los formados en las membranas no soportadas.

Tabla 4-51. Tamaño de poro de las capas A.M1, A.M2 y A.M3 medidas en muestras no soportadas y soportadas.

Capas	Tamaño de poro (μm)		
	Capas NO soportadas	Capas soportadas Soportes comerciales	Capas soportadas Soportes propios
A.M1	0,08	0,12	0,15
A.M2	0,24	0,38	0,40
A.M3	0,69	0,68	0,66

4.3.4 PERMEABILIDAD

Además de la caracterización microestructural, porosidad y MOR, se ha medido la permeabilidad para analizar la capacidad filtrante de las membranas y compararla con la de membranas comerciales.

La permeabilidad en agua desionizada de las membranas desarrolladas se ha medido en un banco de pruebas con capacidad para membranas de escalado industrial.

Antes de llevar a cabo los ensayos se sellaron los extremos de las membranas (Figura 4-108) para que no se produzca la filtración de agua por la sección transversal de la membrana, donde se pone en

contacto directamente con el soporte en lugar de con la membrana propiamente dicho. Este sellado también se aplica en la zona exterior de la membrana hasta una altura de 1 cm aproximadamente desde el extremo, cubriendo la zona hasta la posición de la junta del módulo de filtración.

El sellante empleado se trata de una pintura teflonada que cura a baja temperatura (230 ºC), aunque hay que destacar que su manipulación y aplicación es compleja debido a los olores que desprende y al difícil control de su viscosidad, lo cual genera en ocasiones el taponado de los canales de la membrana, que deben ser liberados posteriormente mecánicamente. Es por ello que este sellado se ha elegido únicamente para la caracterización de las membranas y series cortas de membranas. Para el proceso industrial se ha seleccionado un vitrificante, que presenta una mayor resistencia a los agentes químicos, y con el único inconveniente de que funde a una temperatura de 1000ºC.

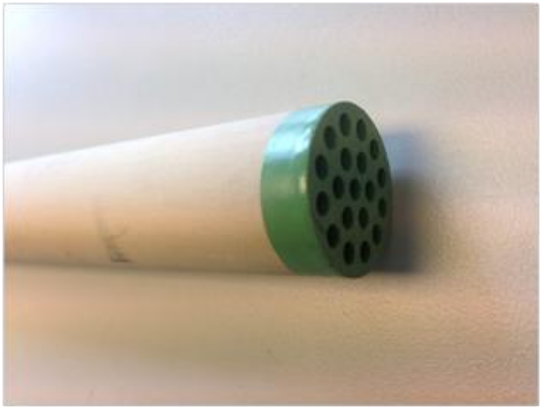


Figura 4-108. Sellado de los extremos de la membrana.

Se ha evaluado la capacidad de filtración de las membranas en ensayos con agua desionizada. Se ha seleccionado para ello una velocidad de flujo cruzado (VFC) de 3,5 m/s y una presión transmembrana (PTM) constante de 1 bar, y se ha estudiado la evolución del flujo de permeado a lo largo del tiempo de ensayo.

También se estudió la permeabilidad de diferentes membranas comerciales de los mismos suministradores de los soportes empleados para el estudio de capas, y con pasos de poro similares a los desarrollados, para poder comparar los resultados obtenidos. El suministrador (A) corresponde al fabricante de los soportes de mezcla Al_2O_3/TiO_2, y el suminstrador (B) al de los soportes de Al_2O_3.

Las membranas se caracterizaron mediante SEM para determinar su composición química y su estructura, determinando así el número de capas de la membrana, sus espesores y el material empleado para cada capa. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4-52, junto con el dato de permeabilidad tras 60 minutos de ensayo.

Tabla 4-52. Características microestructurales y permeabilidad de las membranas propias y comerciales.

Membrana	Tamaño medio de poro (μm)	Nº de capas	Material	Espesor capas (μm)	Permeabilidad a 60 minutos (l/hm²bar)
PROPIA	0,15	1	Al_2O_3	15-35	750
COMERCIAL(A)	0,10	2	TiO_2 (intermedia) ZrO_2 (activa)	10-20 10-20	810
COMERCIAL(B)	0,10	1	Al_2O_3	15-25	280
PROPIA	0,66	1	Al_2O_3	10-40	2170
COMERCIAL(B)	0,80	1	Al_2O_3	20-35	700

Las membranas desarrolladas en este trabajo con un paso de poro de 0,15 μm, se compararon con otras dos membranas de 0,10 μm (ficha técnica) de cada suministrador. La membrana comercial (A) de 0,10 μm está formada por dos capas. Una capa intermedia de TiO_2 con un espesor de 10-20 μm y una capa activa de ZrO_2 de también 10-20 μm de espesor. La membrana comercial (B) en cambio está formada únicamente por una capa activa de Al_2O_3 con un espesor de 15-25 μm. Por tanto, esta última presenta una estructura muy similar a la desarrollada en este trabajo.

Se ha seleccionado también una membrana del suministrador (B) para compararla con la membrana propia de 0,66 μm. Esta membrana está formada también por una capa de Al_2O_3 con un espesor de entre 20 y 35 μm. En este caso el tamaño de poro es un poco más alto, de 0,80 μm.

En la Figura 4-109 se muestran las curvas de permeabilidad de todas las membranas. Centrándonos en primer lugar en la forma de las curvas, en general se observa que en un primer momento se produce una caída acusada de la permeabilidad y que aproximadamente tras los primeros 20 minutos la caída de la permeabilidad se desacelera, aunque no se llega a obtener una estabilidad completa. Los datos de permeabilidad reflejados en la tabla corresponden a los valores recogidos tras 60 minutos de ensayo.

En las membranas desarrolladas en este trabajo, se observa que la membrana de paso de poro más grueso, 0,66 μm, es la que presenta la mayor permeabilidad, con valores de 2400 l/hm^{2}bar en los inicios del ensayo, que disminuye progresivamente hasta situarse en 2200 l/hm2bar transcurridos 90 minutos de ensayo. La membrana con paso de poro más fino, de 0,15 μm, presenta una permeabilidad más baja, con un valor inicial de 900 l/hm^{2}bar que tras 90 minutos disminuye hasta los 720 l/hm^{2}bar. El mismo comportamiento se observa en las membranas comerciales (B), en las que la membrana con paso de poro más grueso presenta una permeabilidad superior a la membrana con el poro más pequeño. Por tanto, y como cabía esperar, la permeabilidad es menor cuanto menor es el tamaño de poro de la capa activa.

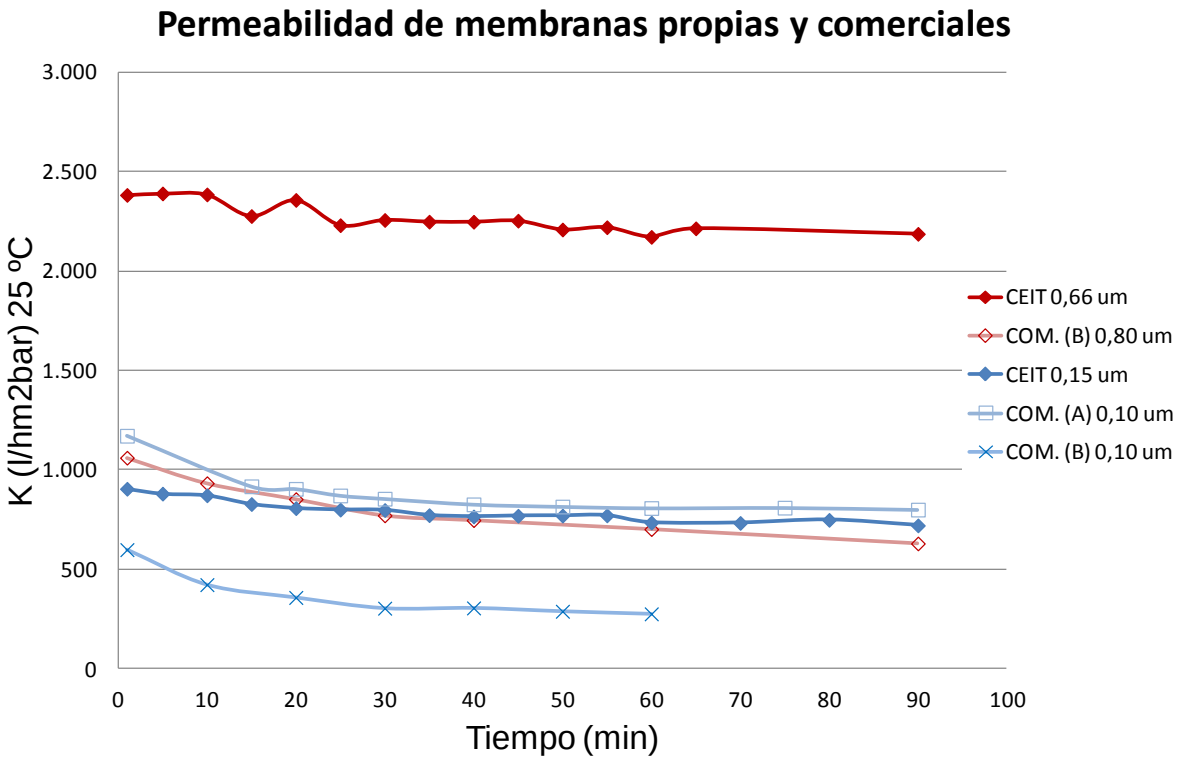


Figura 4-109. Permeabilidad de las membranas propias desarrolladas y membranas comerciales con pasos de poro similares.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la curva de permeabilidad de la membrana de 0,15 µm se compara con la de dos membranas comerciales (A y B) de 0,1 µm. Una de las membranas (A) presentó un valor inicial de permeabilidad algo superior, pero con el tiempo disminuye hasta valores similares a los obtenidos con la membrana desarrollada. Con la membrana comercial (B) en cambio, los datos de permeabilidad obtenidos fueron claramente inferiores durante todo el tiempo de ensayo. Estos valores tan inferiores pueden deberse en parte a las características de los soportes en cada caso. En la Tabla 4-53 se vuelven a presentar las características de los tres soportes, los dos comerciales y el soporte CEIT 11 modificado. Mientras los soportes CEIT 11 modificados y el soporte (A) tienen porcentajes de porosidad superiores al 30%, el soporte (B) solo alcanza un 22,5%. Esta baja porosidad influye en la capacidad filtrante del soporte, y este a su vez en el del conjunto de la membrana, y da lugar a permeabilidades muy bajas, tal y como se observa en su curva de permeabilidad (Figura 4-109). Por otro lado, si comparamos las características de los soportes comerciales (A) con el soporte propio, observamos que el comercial tiene un porcentaje de porosidad y un tamaño de poro superior al propio. Aún así, las curvas de permeabildiad son muy similares, lo cual indica una buena capacidad filtrante de las membranas de 0,15 µm desarrolladas.

Tabla 4-53. Porcentaje de porosidad y tamaño de poro del soporte CEIT 11 mod. y los soportes comerciales.

Soporte	Material	%Porosidad	Tamaño medio de poro (μm)	MOR (MPa)
PROPIO (CEIT 11 mod.)	Al_2O_3	32,0	5,7	81
COMERCIAL (A)	Al_2O_3/TiO_2	37,0	6,7	33
COMERCIAL (B)	Al_2O_3	22,5	7,3	113

Por último, la membrana propia con 0,66 μm de tamaño de poro se comparó con una membrana comercial del suministrador B con un tamaño de poro de 0,8 μm. Como ya observamos con las membranas de tamaño de poro más fino, las membranas del suministrador B proporcionan permeabilidades bastante bajas, incluso aunque su tamaño de poro sea considerablemente superior al desarrollado en este trabajo. Al igual que en el caso de la membrana comercial (B) con tamaño de poro de 0,1 μm, también la influencia de la baja porosidad del soporte puede influir en la permeabilidad del conjunto de la membrana.

Al final de los ensayos de permeabilidad se realizaron contralavados a 4 bar de presión durante 5 minutos para comprobar la buena adherencia de las capas al soporte. El contralavado se emplea en los ciclos de limpieza para eliminar la contaminación incrustada en los poros de las membranas y la superficie filtrante. Consiste en cambiar la dirección de filtración, forzando al líquido a atravesar la membrana desde el soporte hacia la capa activa. Si las capas no están bien adheridas al soporte, se desprenderán debido a la alta presión a la que se realizan los controlavados. Las tres membranas desarrolladas se analizaron mediante SEM tras el contralavado, y se comprobó que las capas no habían sufrido ningún tipo de daño y se encontraban perfectamente adheridas al soporte.

4.3.5 RESISTENCIA QUÍMICA

Una de las características que hace atractivas a las membranas cerámicas frente a las poliméricas es su resistencia a los diferentes agentes químicos. De este modo, pueden emplearse productos altamente agresivos para realizar los procesos de limpieza necesarios.

Para comprobar la resistencia química de las membranas desarrolladas en el presente trabajo, se recircularon diferentes disoluciones ácidas y detergentes a diferentes pH-s sobre la membrana con paso de poro de 0,15 μm, durante 8 horas y a una temperatura de 60ºC. Con estos ensayos se han querido reproducir los ciclos de limpieza empleados en plantas reales, pero en condiciones más agresivas:

❖ **Tiempos de ensayo superiores**. El tiempo de limpieza con cada agente suele ser de 30 minutos normalmente, por lo que los ensayos planteados corresponderían al menos a 16 lavados consecutivos.

❖ **pH-s más extremos**. Los pH-s seleccionados fueron generalmente inferiores y superiores a los empleados en los ciclos de lavado. Además, estos ensayos se realizaron sobre membranas nuevas, que no contienen ningún tipo de contaminación que neutralice su efecto sobre la propia membrana.

Los agentes químicos empleados en estos ensayos consisten en 3 productos con pH-s ácidos y uno con pH alcalino:

- DIVOS 35: Se trata de un desincrustante de baja espuma y elevada actividad en base a ácidos orgánicos. Se ha empleado a 5 concentraciones diferentes alcanzando pH-s de 2,02 a 1,59.
- HNO_3: se prepararon 2 disoluciones con 2 concentraciones diferentes, alcanzando pH-s ácidos de 1,58 y 1,09.
- H_2SO_4: Las dos disoluciones con las que se realizaron los ensayos dieron lugar a pH-s de 1,30 y 1,12.
- DIVOS 120: Consiste en un detergente líquido alcalino clorado de baja espuma. Con este agente también se han preparado 5 disoluciones alcanzando un pH máximo de 12.15.

Los ensayos se realizaron en un banco de pruebas similar al empleado para las pruebas de permeabilidad con agua limpia, pero con una capacidad para membranas con 200 mm de longitud. Las disoluciones se recircularon a una VFC de 3 m/s y a una PTM constante de 1 bar. Tras los ensayos las membranas se sometieron a ensayos de resistencia a la flexión para comprobar el efecto de los agentes químicos sobre los soportes. Es necesario recordar que el requisito de resistencia a la flexión mínima planteada en los objetivos fue de 30 MPa, por lo que todos los soportes tras los diferentes ataques químicos tienen que mantener este valor para poder considerar que superan el ensayo. También se realizaron porosimetrías de Hg para verificar que no se produjeran variaciones en el tamaño de poro de las capas activas, y por tanto, no varíe su selectividad.

En la Tabla 4-54 se presentan los valores de MOR, su cambio respecto al valor de partida y el tamaño de poro de la capa activa de las membranas tras los diferentes ataques químicos. Así mismo, se muestran los resultados de los ensayos de resistencia química realizados sobre membranas comerciales de paso de poro de 0,10 μm.

Tabla 4-54. MOR, ΔMOR y tamaño medio de poro de las membranas propias con tamaño de poro de 0,15 μm y las comerciales (A) y (B), tras los diferentes ataques químicos.

		MEMBRANA PROPIA 0,15 μm			MEMBRANA COMERCIAL (A) 0,10 μm		MEMBRANA COMERCIAL (B) 0,10 μm	
Ataque químico	pH	MOR (MPa)	Δ MOR (%)	Tamaño medio de poro capa activa (μm)	MOR (MPa)	Δ MOR (%)	MOR (MPa)	Δ MOR (%)
-	-	81 ± 8	0	0,15	33 ± 2	0	113 ± 2	0
DIVOS 35	2,02	63	- 22	0,15	-	-	-	-
	1,84	67	- 17	-	-	-	-	-
	1,78	64	- 21	0,15	-	-	-	-
	1,72	57	- 30	-	-	-	-	-
	1,59	64	- 21	0,15	31	-9	-	-
HNO_3	1,58	64	- 21	0,12	-	-	-	-
	1,09	70	- 14	0,12	-	-	55	-51
H_2SO_4	1,30	73	- 10	-	-	-	-	-
	1,12	74	- 9	0,15	-	-	-	-
DIVOS 120	11,65	78	- 4	-	-	-	-	-
	11,95	89	+ 10	-	-	-	-	-
	12,06	83	+ 2	-	-	-	-	-
	12,10	71	- 12	0,15	-	-	-	-
	12,15	68	- 16	0,14	27	-22	73	-35%

En lo que respecta al tamaño de poro, no se observa ningún cambio tras todos los ensayos realizados, ya que los valores se mantienen entre las 0,12 y 0,15 μm, por lo que podemos concluir que en las condiciones ensayadas la capa activa no se ve afectada por los agentes ácidos y alcalinos estudiados.

Al analizar la resistencia a la flexión, en primer lugar cabe destacar que en todos los casos los valores son muy superiores a los 30 MPa, por lo que cumplirían con el requisito de resistencia mecánica para su óptimo funcionamiento.

Si se compara el efecto de los diferentes agentes químicos, observamos que es el detergente DIVOS 35 el que afecta en mayor medida a la resistencia a la flexión del soporte, disminuyéndolo hasta en un 30% a un pH de 1,72. También con este detergente se ha realizado el mismo ensayo sobre una membrana comercial (A) de 0,10 μm, y también se ha observado una perdida de resistencia, pero mucho menor, del 9%. Aún así, debido a la baja resistencia inicial de la membrana comercial, y

aunque la perdida de resistencia de la membrana propia es superior al mismo pH (21%), el valor MOR de la membrana propia sigue siendo muy superior a la de la comercial, de 61 MPa frente a 31 MPa.

Con las disoluciones de HNO_3 el soporte se ha visto afectado hasta disminuir su valor MOR en un 21% y un 14%, una caída muy inferior a la de la membrana comercial (B), que llega a caer hasta un 51%, y su resistenica queda en 55 MPa, frente a los 70 MPa de la membrana propia al mismo pH. En lo que respecta al ataque con las disoluciones de H_2SO_4, solamente se llega a observar una pérdida del 10%.

Al analizar la evolución del valor MOR en función del pH con cada uno de los agentes químicos ácidos, se observan diferentes comportamientos. En la Figura 4-110 se muestran las curvas correspondientes a las disoluciones ácidas. Se ha señalado en verde el rango de resistencia correspondiente a los soportes sin atacar, y en la parte inferior, marcado por una línea roja, el valor de 30 MPa que corresponde a la resistencia mínima requerida señalada en los objetivos.

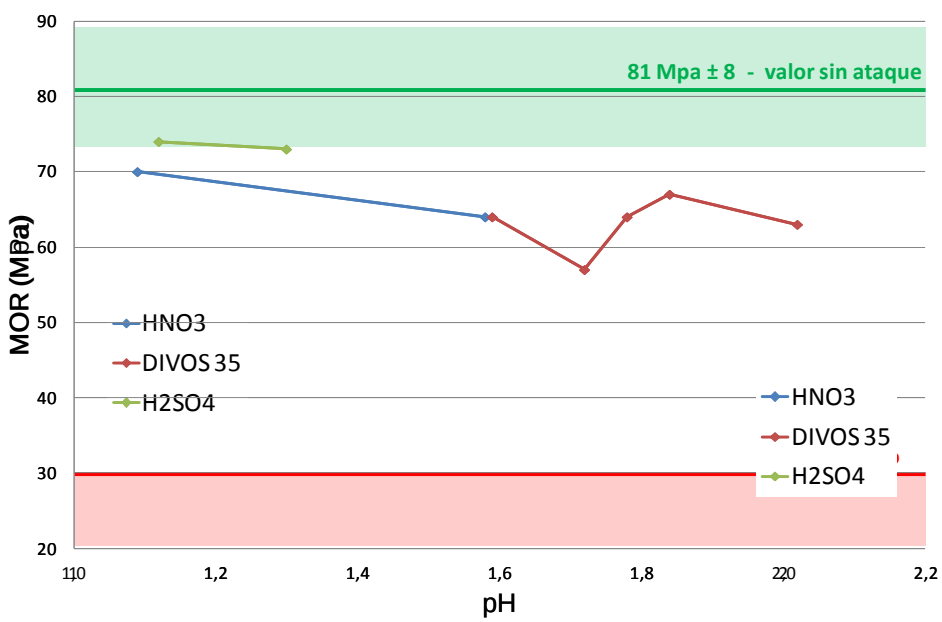


Figura 4-110. Evolución del valor MOR respecto al pH de las diferentes disoluciones ácidas.

Con HNO_3 solo se realizaron los ensayos a 2 pH-s diferentes, y la mayor caída de la resistencia se observó al pH menos ácido. Aún así, las diferencias del valor MOR fueron muy bajas (6MPa), y pueden estar dentro de la dispersión de las propias medidas. Con H_2SO_4 apenas varía, ya que el valor MOR fue prácticamente el mismo a los dos pH-s seleccionados. Además, los valores obtenidos se encontraron dentro del rango del valor de MOR de los soportes sin atacar, por lo que no se ha observado ningún efecto tras estos ataques. Por último, con el detergente DIVOS 35, a pesar de haber

realizado los ensayos con 5 pH-s diferentes, tampoco se observó ninguna tendencia y el valor MOR fluctúo sin poder alcanzar ninguna conclusión.

Con el único agente alcalino estudiado, el DIVOS 120, se alcanza una disminución de hasta un 16% al pH más alcalino estudiado. Esta pérdida es inferior a la observada con los soportes comerciales (A) y (B), siendo del 22% y el 35% respectivamente.

En la Figura 4-111 se muestra la curva correspondiente al único agente alcalino estudiado, el detergente DIVOS 120. En este caso, a pH-s inferiores a 12 los valores MOR se encuentran dentro del rango de resistencia inicial, por lo que no se observa ataque alguno. Al sobrepasar los valores de pH 12 en cambio la resistencia comienza a disminuir progresivamente, y se produce una caída de 20 MPa desde el ensayo realizado con pH 11,95 hasta el realizado a pH 12,15. Por tanto, con el compuesto alcalino si se observa un ligero deterioro del soporte a medida que se emplean disoluciones más alcalinas, mostrando el mismo comportamiento que con DIVOS 35, aunque en todos los casos los valores obtenidos superan ampliamente los 30 MPa requeridos.

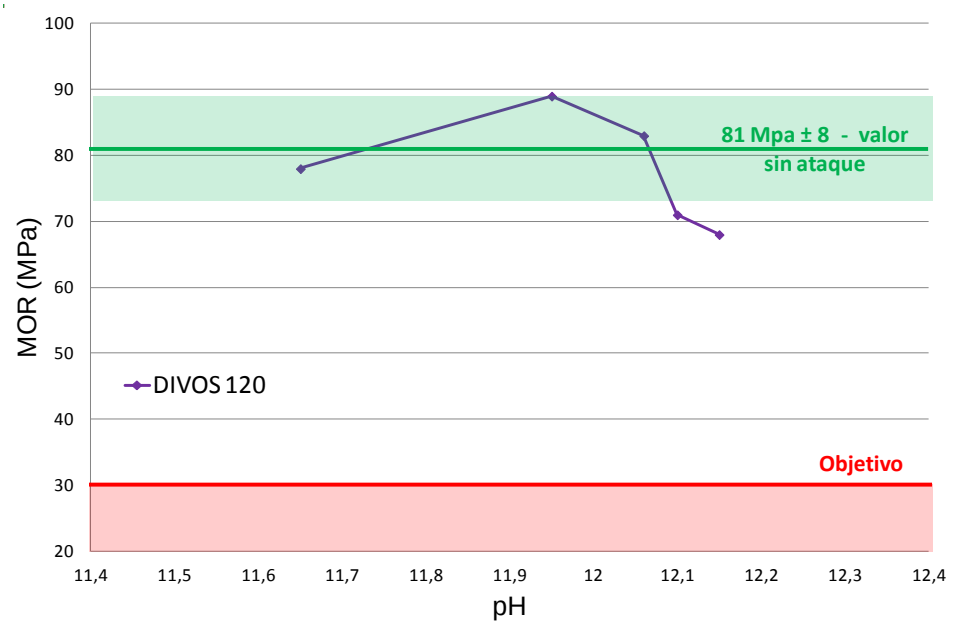


Figura 4-111. Evolución del valor MOR respecto al pH con el detergente alcalino DIVOS 120.

5 CONCLUSIONES

❖ Se han fabricado, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial, membranas de microfiltración de alúmina con tres tamaños de poro diferentes, de 0,15 μm, 0,40 μm y 0,66 μm, presentando permeabilidades iguales e incluso superiores a las de membranas comerciales con tamaños de poro similares.

❖ A escala de laboratorio, se han obtenido también membranas con capas activas de TiO_2 depositadas sobre un soporte comercial con longitud industrial y dos tamaños de poro de membrana: 0,14 μm y 0,65 μm.

❖ Se ha conseguido reducir el coste de fabricación de las membranas mediante la reducción de la temperatura de sinterización de los soportes, gracias al empleo de aditivos inorgánicos de menor temperatura de fusión y la combinación de polvos de Al_2O_3 de diferente granulometría, y mediante la aplicación de una única capa activa, evitando la aplicación de capas intermedias que suponen un proceso más de aplicación de capa y el consecuente tratamiento térmico.

❖ Se ha conseguido reducir la temperatura de sinterización de los soportes extruidos hasta temperaturas inferiores a los 1500ºC, respecto a los 1600-1700ºC convencionales, manteniendo una elevada porosidad y una alta resistencia mecánica y química. Para ello se ha empleado óxido de silicio y un polvo con base arcilla que contiene un polvo nanométrico de silicato de aluminio. Además, la adición de una agente formador de poros ha permitido aumentar el porcentaje de porosidad, lo que supone una mayor permeabilidad sin que se empeore la resistencia mecánica y química.

❖ La aplicación de una única capa activa sobre el soporte extruido, independientemente del tamaño de poro de la membrana que se deposita, ha sido posible gracias al control del tamaño de poro del soporte, que se encuentra justo en el límite inferior del objetivo planteado inicialmente (6 μm). Esto ha sido posible gracias a la correcta selección de la granulometría y morfología de los polvos de alúmina.

❖ Los ensayos de estabilidad de las suspensiones coloidales de los distintos polvos de alúmina y titania mediante la determinación del potencial Z y decantación, ha permitido determinar la influencia tanto del dispersante como de los ligantes estudiados, en la obtención de suspensiones estables.

❖ Junto a los ligantes se adicionaron productos orgánicos, un agente reológico y un plastificante, con el objeto de minimizar los defectos superficiales de las capas, como las grietas, observándose un mejor comportamiento mediante la adición del plastificante. El aumento de la viscosidad asociado a la adición del plastificante provoca también un aumento del espesor de la capa. En los dos casos la dispersión de los aditivos orgánicos es muy importante para evitar la formación de aglomerados.

❖ Mediante los ensayos de dilatometría y el estudio de las capas no soportadas, se ha determinado la temperatura de sinterización de las capas con los polvos de diferente granulometría, a las cuales se obtuvo un grado de densificación suficiente. De este modo, para los polvos de Al_2O_3 las temperaturas son de 1250, 1350 y 1400ºC para los polvos más finos, de tamaño intermedio y tamaños más gruesos respectivamente. En el caso de los polvos de titania, las temperaturas seleccionadas han sido de 1050 y 1100ºC para los polvos T.M1 y T.M2 respectivamente.

❖ En el caso de que la diferencia entre el tamaño de poro del soporte y el tamaño de partícula del polvo de la suspensión que se quiere depositar sobre el mismo sea demasiado grande, la aplicación de una capa intermedia permitirá obtener capas activas más homogéneas y de espesor más uniforme. Además, en los casos en los que la calidad superficial de la capa activa no sea óptima, ésta se puede mejorar mediante la aplicación de una segunda capa.

6 LÍNEAS DE TRABAJO FUTURO

A continuación se detallan las líneas de trabajo más interesantes a partir del trabajo desarrollado en la presente tesis, tanto respecto a la fabricación de los soportes como a las capas de microfiltración.

Soportes porosos

- Además de continuar con la optimización de los soportes de Al_2O_3, se tratarán nuevos materiales como el TiO_2, ya que este material, a pesar de presentar una menor resistencia mecánica que el Al_2O_3, densifica a menor temperatura y confiere al soporte una elevada resistencia química.

- Escalado industrial de soportes de tamaño de poro fino adecuados para la fabricación de membranas de nanofiltración.

- Diseño y desarrollo de soportes con nuevas geometrías multitubulares que presenten una mayor área de filtración por elemento y den lugar a elevadas permeabilidades.

Capas de microfiltración

- Deposición de capas de microfiltración de TiO_2 sobre soportes propios a escala industrial.

- Mejora de la estabilidad de las suspensiones de Al_2O_3 del fabricacnte B, mediante el empleo de nuevos ligantes y aditivos orgánicos.

- Estudio de suspensiones con polvos de ZrO_2, que al igual que el TiO_2 presentan una temperatura de sinterización menor a la Al_2O_3, pero a su vez una mayor resistencia mecánica que el TiO_2.

- Ensayos de permeabilidad con la membrana de 0,40 μm, y comparación de las curvas obtenidas con las de membranas comerciales de tamaño de poro similar. Así mismo, la realización de ensayos de permeabilidad con las tres membranas con aguas industriales.

7 REFERENCIAS

[1] K. Azrague, P. Aimar, F. Benoit-Marquié and M. T. Maurette. "A new combination of a membrane and a photocatalytic reactor for the depollution of turbid water", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 72, 197-204, 2007.

[2] R. Rautenbach and R. Mellis. "Hybrid processes involving membranes for the treatment of highly organic/inorganic contaminated waste water", Desalination, vol. 101, 105-113, 1995.

[3] A. Duong, G. Chattopadhyaya, Wellington Y. Kwok and K. J. Smith. "An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes", Fuel, vol. 76, 821-828, 1997.

[4] Ph D. Bhave. "Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications",

[5] V. N. Burganos. "Membranes and membrane processes", MRS Bulletin, vol. 24, 19-22, 1999.

[6] N. Corbitt. "Inorganic membranes: markets, technologies, players", 1997.

[7] A. Larbot. "Chapter 5 Ceramic processing techniques of support systems for membranes synthesis", Membrane Science and Technology, vol. 4, 119-139, 1996.

[8] T. Tsuru, M. Miyawaki, H. Kondo, T. Yoshioka and M. Asaeda. "Inorganic porous membranes for nanofiltration of nonaqueous solutions", Separation and Purification Technology, vol. 32, 105-109, 2003.

[9] T. Leiknes, H. Ødegaard and H. Myklebust. "Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation–microfiltration using metal membranes", J.Membr.Sci., vol. 242, 47-55, 2004.

[10] H. Ohya, J. J. Kim, A. Chinen, et al. "Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane", J.Membr.Sci., vol. 145, 1-14, 1998.

[11] A.K. Prabhu and S. T. Oyama. "Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases", J.Membr.Sci., vol. 176, 233-248, 2000.

[12] A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf. "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores : Part 4. Ultrafiltration and hyperfiltration experiments", J.Membr.Sci., vol. 24, 261-270, 1985.

[13] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, et al. "Inorganic membranes and solid state sciences", Solid State Sciences, vol. 2, 313-334, 2000.

[14] T. Tsuru, Y. Takata, H. Kondo, F. Hirano, T. Yoshioka and M. Asaeda. "Characterization of sol–gel derived membranes and zeolite membranes by nanopermporometry", Separation and Purification Technology, vol. 32, 23-27, 2003.

[15] F. Jareman, J. Hedlund, D. Creaser and J. Sterte. "Modelling of single gas permeation in real MFI membranes", J.Membr.Sci., vol. 236, 81-89, 2004.

[16] X. Chen, W. Yang, J. Liu and L. Lin. "Synthesis of zeolite NaA membranes with high permeance under microwave radiation on mesoporous-layer-modified macroporous substrates for gas separation", J.Membr.Sci., vol. 255, 201-211, 2005.

[17] H. Richter, I. Voigt, G. Fischer and P. Puhlfürß. "Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries", Separation and Purification Technology, vol. 32, 133-138, 2003.

[18] T. C. Bowen, R.D. Noble and J.L. Falconer. "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", J.Membr.Sci., vol. 245, 1-33, 2004.

[19] A. Tavolaro and E. Drioli. "Zeolite Membranes", Adv Mater, WILEY-VCH Verlag GmbH, vol. 11, 975-996, 1999.

[20] M. Mulder. "Basic principles of membranes technology", 1996.

[21] A. Hernández. "Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa", 1990.

[22] K. Lindqvist and E. Lidén. "Preparation of alumina membranes by tape casting and dip coating", Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, 359-366, 1997.

[23] C. Guizard and G. Rios. "Chapter 12 Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes", Membrane Science and Technology, vol. 4, 569-618, 1996.

[24] C. Tsai, S. Tam, Y. Lu and C. Jeffrey Brinker. "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", J.Membr.Sci., vol. 169, 255-268, 2000.

[25] A. Julbe, D. Farrusseng and C. Guizard. "Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas", J.Membr.Sci., vol. 181, 3-20, 2001.

[26] G. R. Gallaher and P. K. T. Liu. "Characterization of ceramic membranes I. Thermal and hydrothermal stabilities of commercial 40 Å membranes", J.Membr.Sci., vol. 92, 29-44, 1994.

[27] H. P. Hsieh, R. R. Bhave and H. L. Fleming. "Microporous alumina membranes", J.Membr.Sci., vol. 39, 221-241, 1988.

[28] W. J. Koros and Y. H. Shimidzu. "Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996)", J.Membr.Sci., vol. 120, 149-159, 1996.

[29] J. Luyten, J. Cooymans, C. Smolders, S. Vercauteren, E. F. Vansant and R. Leysen. "Shaping of multilayer ceramic membranes by dip coating", Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, 273-279, 1997.

[30] K. Darcovich and C.R. Cloutier. "Processing of Functionally Gradient Ceramic Membrane Substrates for Enhanced Porosity", J Am Ceram Soc, American Ceramics Society, vol. 82, 2073-2079, 1999.

[31] J. G. A. Bitter. "Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes", Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1991.

[32] J. A. Wesselingh. "Mass transfer in multicomponent mixtures", 2006.

[33] O. Kedem and A. Katchalsky. "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes", Biochim.Biophys.Acta, vol. 27, 229-246, 1958.

[34] J. L. Poiseuille. "Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres", Comptes Rendus, vol. 11, 961, 1844.

[35] A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf. "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores : Part 3. The permeability for pure liquids", J.Membr.Sci., vol. 24, 245-260, 1985.

[36] J. R. Miller and W. J. Koros. "The formation of chemically modified gamma-alumina microporous membranes", Journal of Membrane Science, vol. 25, 1257-1280, 1990.

[37] J. J. Porter and S. Zhuang. "Performance and fouling of inorganic tubular microfilters", Desalination, vol. 107, 203-215, 1996.

[38] C. Guizard. "Chapter 7 Sol-gel chemistry and its application to porous membrane processing", Membrane Science and Technology, vol. 4, 227-258, 1996.

[39] D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu and R. F. Saraf. "Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina", J.Membr.Sci., vol. 231, 117-126, 2004.

[40] C. L. Lin, D. L. Flowers and P. K. T. Liu. "Characterization of ceramic membranes II. Modified commercial membranes with pore size under 40 Å", J.Membr.Sci., vol. 92, 45-58, 1994.

[41] G. Xomeritakis, J. Han and Y. S. Lin. "Evolution of pore size distribution and average pore size of porous ceramic membranes during modification by counter-diffusion chemical vapor deposition", J.Membr.Sci., vol. 124, 27-42, 1997.

[42] C. Guizard, A. Julbe and A. Ayral. "Current status of the development of microporous or nanoporous ceramic membranes", Industrial Ceramics, vol. 20, 22-25, 1999.

[43] E. E. McLeary and J. C. Jansen. "Basic news on the preparation of porous ceramic membrane layers", Advanced Materials, vol. 29, 85-92, 2004.

[44] M. I. Santa Cruz. "Conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación a partir de suspensiones acuosas", 2004.

[45] R. Bast. "Organic additives for ceramics-an overview", Br. Ceram. Trans., vol. 92, 217-220, 1993.

[46] J. Reed. "Principles of ceramics processing", 1995.

[47] M. F. Ashby. "A first report on sintering diagrams", Acta Metallurgica, vol. 22, 275-289, 1974.

[48] E. Gippini. ""Pastas cerámicas" Libro publicado bajo los auspicios de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio", 1979.

[49] J. J. Benbow, T. A. Ilawson, E. W. Oxley and J. Bridgwater. "Prediction of paste extrusion pressure", Ceramic Bulletin, vol. 68.

[50] T. A. Smith. "Organic binders and other additives for glazes and engobes", Br. Ceram. Trans., vol. 61, 523.

[51] G.Y. Onoda. "Theoretical Strength of Dried Green Bodies with Organic Binders", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 59, 236-239, 1976.

[52] A. G. Pincus and L. E. Shipley. "Utilization of microstructure in processing of ceramics", Ceram. Ind., vol. 92, 106.

[53] A. G. Evans. "Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 65, 497-501, 1982.

[54] A. L. Salamone and J. S. Reed. "Preparation and microscopic analysis of cellulose binder solutions", J. Am. Ceram. Soc., vol. 65, 497-501.

[55] D. P. H. Hasselman. "Strength Behavior of Polycrystalline Alumina Subjected to Thermal Shock", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 53, 490-495, 1970.

[56] D. Lynn Johnson and I. B. Cutler. "Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 46, 541-545, 1963.

[57] S. Vercauteren, K. Keizer, E. F. Vansant, J. Luyten and R. Leysen. "Porous ceramic membranes: Preparation, Transport Properties and Applications", Journal of Porous materials, vol. 5, 241-258, 1998.

[58] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, et al. "Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability", J.Membr.Sci., vol. 207, 73-89, 2002.

[59] B. C. Bonekamp and P. P. A. C. Pex. "Aspects of suspensions and sol processing for the manufacturing of high performance ceramic membranes", 9th Cimtec-World Ceramics Congress. Ceramics: Getting into the 2000,s-Part D.

[60] C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, et al. "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials", J.Membr.Sci., vol. 94, 85-102, 1994.

[61] E. J. W. Verwey and J. Th G. Overbeek. "Theory of the stability of lyophobic colloids", J.Colloid Sci., vol. 10, 224-225, 1955.

[62] G. D. Parfitt. "Dispersions of Powders in Liquids, with Special Reference to Pigments", Angewandte Chemie, 1981.

[63] D. Shaw. "Introducción a la química de superficies y coloides", 1977.

[64] H. C. Hamaker. "The London—van der Waals attraction between spherical particles", Physica, vol. 4, 1058-1072, 1937.

[65] L. D. Landau. "Electrodynamics of continuous media", 1984.

[66] H. Dautzenberg. "Polymeric stabilization of colloidal dispersions", Acta Polymerica, Akademie Verlag GmbH, vol. 36, 457-457, 1985.

[67] H. Zecha. "Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption. Von TATSUO SATO und RICHARD RUCH. Surfactant Science Series.", Acta Polymerica, Akademie Verlag GmbH, vol. 32, 582-582, 1981.

[68] J. Israelachvili. "Intermolecular and surface forces", 2011.

[69] R. Hunter. "Foundations of colloid science", 2001.

[70] S. Bueno and C. Baudín. "Desarrollo de materiales estructurales laminados de alúmina-titanato de aluminio", Anales de Mecánica de la Fractura, vol. II, 527-532, 2006

[71] C. Yang, G. Zhang, N. Xu and J. Shi. "Preparation and application in oil–water separation of ZrO2/α-Al2O3 MF membrane", J.Membr.Sci., vol. 142, 235-243, 1998.

[72] N. Das and H. S. Maiti. "Formatation of pore structure in tape-cast alumina membranes – effects of binder content and firing temperature", J.Membr.Sci., vol. 140, 205-212, 1998.

[73] R. Bunk and M. J. Andrejco. "A precision tape casting machine for fabricating thin, organically suspended, ceramic tapes", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 54, 199.

[74] J. C. Williams. "Doctor-Blade Process", Treatise on Materials Science & Technology, vol. 9, 173-198, 1976.

[75] D. J. Shanefield and R. E. Mistler. "Manufacturing process for fine-grain alumijna substrates. 75th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 52, 375.

[76] D. J. Shanefield and R. E. Mistler. "Fine-grained alumina substrates: I. The manufacturing preocess", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 53, 416-420.

[77] D. J. Shanefield, P. T. Morzenti and R. E. Mistler. "Fine-grained alumina substrates: II. Poperties", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 53, 564-568.

[78] H. W. Stetson and W. J. Gyurk. "Development of two microinch (CLA) as-fired alumina substrates. 69th Annual Meeting of the American Ceramic Society, New York", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 46, 387, 1969.

[79] J. Requena, R. Moreno and J. S. Moya. "Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 72, 1511-1513, 1989.

[80] N. Claussen and J. Steeb. "Toughening of Ceramic Composites by Oriented Nucleation of Microcracks", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 59, 457-458, 1976.

[81] P. Maarten Biesheuvel and Henk Verweij. "Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress", J.Membr.Sci., vol. 156, 141-152, 1999.

[82] R. Pugh. "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing", Adv.Colloid Interface Sci., 1995.

[83] A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf. "The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores. 2. The formation of supported membranes", J.Colloid Interface Sci., vol. 105, 27-40, 1985.

[84] F. M. Tiller and N. B. Hsyung. "Theory of Filtration of Ceramics: II, Slip Casting on Radial Surfaces", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 74, 210-218, 1991.

[85] A. F. M. Leenaars. "Preparation, Structure and Separation Characteristics of Ceramic Alumina Membranes", 1985.

[86] F. M. Tiller and T. C. Green. "Role of porosity in filtration IX skin effect with highly compressible materials", AIChE J., American Institute of Chemical Engineers, vol. 19, 1266-1269, 1973.

[87] F. M. Tiller and C. Tsai. "Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Ltd, vol. 69, 882-887, 1986.

[88] K. J. Ruschak. "Coating flows", Annu. Rev. Fluid Mech., vol. 17, 65-89, 1985.

[89] B. C. Bonekamp. "Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating", 141-225, 1996.

[90] C. J. Brinker. "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", 1990.

[91] A. Hernández, P. Prádanos, J. I. Calvo and L. Palacio. "Metal oxide membranes (capítulo 9)", 355-409, 2001.

[92] A. Rubin. "Formation and stability of colloidal dispersions of fine particles in water", vol. 17, 45-57, 1984.

[93] B. Derjaguin and L. Landau. "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", Prog Surf Sci, vol. 43, 30-59, 1993.

[94] A. J. Burggraaf, K. Keizer and B. A. Van Hassel. "Ceramic nanostructure materials, membranes and composite layers", Solid State Ionics, vol. 32–33, Part 2, 771-782, 1989.

[95] W. M. Zeng, L. Gao and J. K. Guo. "A new sol-gel route using inorganic salt for synthesizing Al2O3 nanopowders", Nanostructured Materials, vol. 10, 543-550, 1998.

[96] J. Tartaj and G. L. Messing. "Effect of the addition of a-Fe2O3 on the microestructural development of boehmite-derived alumina", J. Mater. Sci. Lett., vol. 16, 168-170, 1997.

[97] B. E. Yoldas. "Alumina sol preparation from alkoxides", Am. Ceram. Soc. Bull, vol. 54, 289-290.

[98] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez. "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", Progress in Solid State Chemistry, vol. 18, 259-341, 1988.

[99] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur. "Metal alkoxides", 1978.

[100] C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, et al. "“Ultramicroporous” silica-based supported inorganic membranes", J.Membr.Sci., vol. 77, 165-179, 1993.

[101] R. S. A. Lange, K. -. P. Kumar, J. H. A. Hekkink, et al. "Microporous SiO2 and SiO2/MOx (M= Ti, Zr, Al) for ceramic membrane applications: A microstructural study of the sol-stage and the consolidated state", Journal of Sol Gel Science Technology, vol. 2, 489-495.

[102] A. Ayral, C. Balzer, T. Dabadie, C. Guizard and A. Julbe. "Sol-gel derived silica membranes with tailored microporous structures", Catalysis Today, vol. 25, 219-224, 1995.

[103] F. P. Cuperus and C. A. Smolders. "Characterization of UF membranes: Membrane characteristics and characterization techniques", Adv.Colloid Interface Sci., vol. 34, 135-173, 1991.

[104] Shin-ichi Nakao. "Determination of pore size and pore size distribution: 3. Filtration membranes", J.Membr.Sci., vol. 96, 131-165, 1994.

[105] A. Hernández, J. I. Calvo, P. Prádanos and L. Palacio. "A multidisciplinary approach toward pore size distributions of microporous and mesoporous membranes", 1999.

[106] J. D. F. Ramsay. "Characterization of the pore structure of membranes", MRS Bull, vol. 24, 36-40, 1999.

[107] S. Benfer, P. Árki and G. Tomandl. "Ceramic Membranes for Filtration Applications ? Preparation and Characterization", Advanced Engineering Materials, WILEY-VCH Verlag, vol. 6, 495-500, 2004.

[108] S. Flegler. "Scanning and transmission electron microscopy: an introduction", 1995.

[109] Renate M. de Vos and Henk Verweij. "Improved performance of silica membranes for gas separation", J.Membr.Sci., vol. 143, 37-51, 1998.

[110] A. F. M. Leenaars, A. J. Burggraaf and K. Keizer. "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores", J.Mater.Sci., vol. 19, 1077-1088, 1984.

[111] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber. "Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett., vol. 56, 930-933.

[112] Diane A. Bailey, Christopher D. Jones, Andrew R. Barron and Mark R. Wiesner. "Characterization of alumoxane-derived ceramic membranes", J.Membr.Sci., vol. 176, 1-9, 2000.

[113] J. I. Calvo. "Estudio estructural de membranas cyclopore de microfiltración", Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2000.

[114] B. Nair, J. W. Elferink, K. Keizer and H. Verweij. "Preparation and structure of microporous silica membranes", Journal of Sol Gel Science Technology, vol. 8, 471-475, 1997.

[115] A. K. Fritzsche, A. R. Arevalo, M. D. Moore, V. B. Elings, K. Kjoller and C. M. Wu. "The surface structure and morphology of polyvinylidene fluoride microfiltration membranes by atomic force microscopy", J.Membr.Sci., vol. 68, 65-78, 1992.

[116] Peter Dietz, Paul K. Hansma, Otto Inacker, Hans-Dieter Lehmann and Karl-Heinz Herrmann. "Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope", J.Membr.Sci., vol. 65, 101-111, 1992.

[117] Y. Kim and C. M. Lieber. "Machining oxide thin films with an atomic force microscope: pattern and object formation on the nanometer scale", vol. 257, 375-377, 1992.

[118] A. Hubbard. "The handbook of surface imaging and visualization", 1995.

[119] J. Marchese, C. Almandoz, M. Amaral, et al. "Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 39, 2000.

[120] Zhi-qiang Zeng, Xiao-yue Xiao, Zhi-lun Gui and Long-tu Li. "Al2O3–SiO2–TiO2 composite ceramic membranes from sol–gel processing", Mater Lett, vol. 35, 67-71, 1998.

[121] Zhiqiang Zeng, Xiaoyue Xiao, Zhilun Gui and Longtu Li. "AFM study on surface morphology of Al2O3□SiO2□TiO2 composite ceramic membranes", J.Membr.Sci., vol. 136, 153-160, 1997.

[122] Egbert Jakobs and W. J. Koros. "Ceramic membrane characterization via the bubble point technique", J.Membr.Sci., vol. 124, 149-159, 1997.

[123] ASTM. "Test method for pore size characteristics of membrane filter for use in aerospace fluids".

[124] ASTM. "Test methods for pore size characteristics of membrane filters using automated liquid porosimeter".

[125] M. Faraldos. "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", 2012.

[126] L. Palacio, P. Pradanos, J. Calvo, et al. "Estudio de la distribución de poros activos y totales en membranas cerámicas planas de microfiltración", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 39, 2000.

[127] J. Roček and P. Uchytil. "Evaluation of selected methods for the characteristics of ceramic membranes", J.Membr.Sci., vol. 89, 119-129, 1994.

[128] Katsumi Kaneko. "Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts", J.Membr.Sci., vol. 96, 59-89, 1994.

[129] S. J. Gregg and K. S. W. Sing. "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, London, UK.

[130] Kenneth S. W. Sing, Douglas H. Everett, R. A. W. Haul, et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

[131] K. Kaneko and C. Ishii. "Superhigh surface area determination of microporous solids", Colloids and Surfaces, vol. 67, 203-212, 1992.

[132] J. H. Petropoulos and J. K. Petrou. "Structural characterization of porous solids", Sep. Technol., vol. 2, 162.

[133] C. Eyraud. "Application of gas-liquid permporometry to characterization of inorganic ultrafilters", 629-634, 1986.

[134] M. G. Katz and G. Baruch. "New insights into the structure of microporous membranes obtained using a new pore size evaluation method", Desalination, vol. 58, 199-211, 1986.

[135] F. P. Cuperus, D. Bargeman and C. A. Smolders. "Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes", J.Membr.Sci., vol. 71, 57-67, 1992.

[136] Toshinori Tsuru, Tomoya Hino, Tomohisa Yoshioka and Masashi Asaeda. "Permporometry characterization of microporous ceramic membranes", J.Membr.Sci., vol. 186, 257-265, 2001.

[137] G. Z. Cao, J. Meijernik, H. W. Brinkman and A. J. Burggraaf. "Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes", J.Membr.Sci., vol. 83, 221-235, 1993.

[138] Maurice Brun, André Lallemand, Jean-François Quinson and Charles Eyraud. "A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry", Thermochimica Acta, vol. 21, 59-88, 1977.

[139] F. P. Cuperus, D. Bargeman and C. A. Smolders. "Critical points in the analysis of membrane pore structures by thermoporometry", J.Membr.Sci., vol. 66, 45-53, 1992.

[140] M. Meireles, A. Bessieres, I. Rogissart, P. Aimar and V. Sanchez. "An appropriate molecular size parameter for porous membranes calibration", J.Membr.Sci., vol. 103, 105-115, 1995.

[141] K. Sakai. "Determination of pore size and pore size distribution: 2. Dialysis membranes", J.Membr.Sci., vol. 96, 91-130, 1994.

[142] Christopher L. Glaves and Douglas M. Smith. "Membrane pore structure analysis via nmr spinlattice relaxation experiments", J.Membr.Sci., vol. 46, 167-184, 1989.

[143] X. Tan and K. L. "Oxidative coupling of methane in a perovskite hollow-fiber membrane reactor", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 45, 142-149, 2006.

[144] Esmaiel Nouri, Mohammad Shahmiri, Hamid Reza Rezaie and Fatemeh Talayian. "A comparative study of heat treatment temperature influence on the thickness of zirconia sol–gel thin films by three different techniques: SWE, SEM and AFM", Surface and Coatings Technology, vol. 206, 3809-3815, 2012.

[145] Wenzhi Huang, Jili Yang, Xiangsheng Meng, et al. "Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO2 nanocrystals prepared via sol–gel process", Chem.Eng.J., vol. 168, 1360-1368, 2011.

[146] S. K. Tiwari, Jhuma Adhikary, T. B. Singh and Raghuvir Singh. "Preparation and characterization of sol–gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L", Thin Solid Films, vol. 517, 4502-4508, 2009.

[147] N. Agoudjil, S. Kermadi and A. Larbot. "Synthesis of inorganic membrane by sol–gel process", Desalination, vol. 223, 417-424, 2008.

[148] Seung-Moon Kim, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun, Jo-Yong Park and H. S. Potdar. "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite", Mater.Chem.Phys., vol. 104, 56-61, 2007.

[149] N. Agoudjil and T. Benkacem. "Synthesis of porous titanium dioxide membranes", Desalination, vol. 206, 531-537, 2007.

[150] Lecino Caldeira, Daniela C. L. Vasconcelos, Eduardo H. M. Nunes, et al. "Processing and characterization of sol–gel titania membranes", Ceram.Int., vol. 38, 3251-3260, 2012.

[151] M. T. Colomer and R. Moreno. "Determination of peptization time of particulate sols using topical techniques: Titania as a case of study", Chem. Mater., vol. 20, 4161-4165, 2008.

[152] Yutie Liu, Xiaoyao Tan and K. Li. "SrCe0.95Yb0.05O3−α (SCYb) hollow fibre membrane: Preparation, characterization and performance", J.Membr.Sci., vol. 283, 380-385, 2006.

[153] Yutie Liu, Xiaoyao Tan and K. Li. "SrCe0.95Yb0.05O3-? hollow-fiber membrane and its property in proton conduction", AIChE J., Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, vol. 52, 1577-1585, 2006.

[154] J. Cernica. "Strength of materials", 1977.

[155] Xiaoyao Tan, Shaomin Liu and K. Li. "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes", J.Membr.Sci., vol. 188, 87-95, 2001.

[156] Lihong Liu, Xiaoyao Tan and Shaomin Liu. "Yttria Stabilized Zirconia Hollow Fiber Membranes", J Am Ceram Soc, Blackwell Publishing Inc, vol. 89, 1156-1159, 2006.

[157] J. M. Benito, A. Conesa, F. Rubio and M. A. Rodríguez. "Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions", Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, 1895-1903, 2005.

[158] R. A. Terpstra, B. C. Bonekamp and H. J. Veringa. "Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes", Desalination, vol. 70, 395-404, 1988.

[159] Annett Stendel. "Selection strategy and modification of layer silicates for technical applications", 56-59, 2008.

[160] Rathindra Nath Das, C. D. Madhusoodana and Kiyoshi Okada. "Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion", Journal of the European Ceramic Society, vol. 22, 2893-2900, 2002.

[161] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Perez-Hernández and V. M. Castaño. "Caracteización microestructural y morfología de TiO2 para aplicaciones luminiscentes", Revista Mexicana de Física, vol. 50 Suplemento 1, 12-16, 2003.

[162] Hiromi Ohtsuka, Hidetoshi Mizutani, Satoshi IIO, et al. "Effects of sintering additives on dispersion properties of Al2O3 slurry containing polyacrylic acid dispersant", Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, 517-522, 2011.

[163] Takamasa Mori, Yukari Hori, Huang Fei, et al. "Experimental study about the agglomeration behavior in slurry prepared by adding excess polyelectrolyte dispersant", Advanced Powder Technology, vol. 23, 661-666, 2012.

[164] JunIchiro Tsubaki, Masanobu Kato, Masanori Miyazawa, Takuya Kuma and Hidetoshi Mori. "The effects of the concentration of a polymer dispersant on apparent viscosity and sedimentation behavior of dense slurries", Chemical Engineering Science, vol. 56, 3021-3026, 2001.

[165] Qibing Chang, Ranran Peng, Xingqin Liu, Dingkun Peng and Guangyao Meng. "A modified rate expression of wet membrane formation from ceramic particles suspension on porous substrate", J.Membr.Sci., vol. 233, 51-58, 2004.

[166] Jin ZHU, Yiqun FAN and Nanping XU. "Preparation and Characterization of Alumina Membranes on Capillary Supports: Effect of Film-coating on Crack-free Membrane Preparation", Chin.J.Chem.Eng., vol. 18, 377-383, 2010.

[167] Minghui Qiu, Yiqun Fan and Nanping Xu. "Preparation of supported zirconia ultrafiltration membranes with the aid of polymeric additives", J.Membr.Sci., vol. 348, 252-259, 2010.

[168] Qibing Chang, Ranran Peng, Xingqin Liu, Dingkun Peng and Guangyao Meng. "A modified rate expression of wet membrane formation from ceramic particles suspension on porous substrate", J.Membr.Sci., vol. 233, 51-58, 2004.

[169] A. A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian and R. Sarraf-Mamoory. "A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating", Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, 3779-3787, 2004.

[170] Xiaobin Ding, Yiqun Fan and Nanping Xu. "A new route for the fabrication of TiO2 ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis", J.Membr.Sci., vol. 270, 179-186, 2006.

[171] L. D. Landau and V. G. Levich. "Dragging of a liquid by a moving plate.", Acta Physicochimica URSS, vol. 17, 42-54, 1942.

[172] Yunfeng Gu and Guangyao Meng. "A model for ceramic membrane formation by dip-coating", Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, 1961-1966, 1999.

[173] Changrong Xia, Shaowu Zha, Weiguang Yang, Ranran Peng, Dingkun Peng and Guangyao Meng. "Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process", Solid State Ionics, vol. 133, 287-294, 2000.

8 PUBLICACIONES

8.1 REVISTAS

Sinter and hot isostatic pressing (HIP) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced ZTA nanocomposite: Microstructure and fracture toughness. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2010).

Microstructural and Magnetic Properties of CoCu Nanoparticles Prepared by Wet Chemistry. Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2010).

A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites. Carbon (2011).

8.2 COMUNICACIONES EN CONGRESOSY FERIAS

Elaboración de membranas metálicas porosas para procesos de micofiltración. II. Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, San Sebastian, España (2008).

Membrane autopsy in paper industry water recycling: an efficient tool for optimising filtration and cleaning strategies. Filtech, Wiesbaden, Germany (2011).

Ceramic Membrane Bioreactor: potential applications and challenges for the future. 2nd International Conference on Membrane Bioreactors (MBR) for Wastewater Treatment, MBR Asia (2011).

8.3 PATENTES

Ceramic membrane filtration support. ES201430334 (2014); EP2918331A1 (2015); US2015/0258508A1 (2015).

Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 399–406

Contents lists available at ScienceDirect

Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/IJRMHM

Sinter and hot isostatic pressing (HIP) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced ZTA nanocomposite: Microstructure and fracture toughness

J. Echeberria [a], J. Ollo [a], M.H. Bocanegra-Bernal [b,*], A. Garcia-Reyes [c], C. Domínguez-Rios [b], A. Aguilar-Elguezabal [b], A. Reyes-Rojas [b]

[a] CEIT and TECNUN (University of Navarra), 20018 San Sebastian, Spain
[b] Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV S.C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31109, Mexico
[c] Interceramic, Departamento de Investigación y Desarrollo, Av. Carlos Pacheco 7200, Chihuahua 31060, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 October 2009
Accepted 18 December 2009

Keywords:
Zirconia toughened alumina
Crack deflection
Hardness
Fracture toughness
Pull-out

ABSTRACT

This work describes the microstructure and fracture toughness of zirconia toughened alumina (ZTA) nanocomposite in which multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosized ZrO_2 particles were used as reinforcement. The ZTA nanocomposites with additions of 0, 0.005, and 0.01 wt.% MWCNTs and 2 wt.% nanosized ZrO_2 particles were pressureless sintered in an anti-oxidant sagger with graphite powder bed at 1520 °C during 1 h in air and then HIPed at 1475 °C in argon atmosphere 1 h at a pressure of 150 MPa. Relative densities ranging 94–98% were reached. In HIPed composites the hardness and fracture toughness values were increased up to ~17% and ~37%, respectively, compared to the "as sintered" composites free of carbon nanotubes. A combined fracture mode, crack deflection, pull-outs of a small amount of carbon nanotubes, and bridging effect were the mechanisms leading to the improvement in fracture toughness.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

From many years, there has been an increasing interest in development of advanced ceramic composites with excellent mechanical and physical properties by incorporating strong particles/whiskers into ceramic matrices [1–3]. Since carbon nanotubes were first observed by Iijima [4], the potential for nanoreinforced ceramics with single-wall and multi-wall carbon nanotubes (SWCNT and MWCNT), having extraordinary stiffness and strength, represents an important step in the development of ceramic nanocomposites with improved fracture toughness and strength over monolithic ceramic materials [5,6]. Carbon nanotubes (generally abridged as CNTs) have exceptional mechanical properties where their tensile strength and Young's modulus have been measured to be as high as 200 GPa and 1 TPa, respectively, even much higher than that of whiskers [1,7,8]. Yu et al. [9] measured Young's modulus of the outermost layer on MWCNTs as varying from 270 to 950 GPa and the tensile strength of this layer as ranging from 11 to 63 GPa.

There are two main types of carbon nanotubes: single-wall carbon nanotubes (SWCNT) consisting of a single graphene sheet rolled-up into a cylinder with diameters as small as 1 nm [10,11]. Otherwise, multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) are simply composed of a number of concentric single-walled nanotubes held together with relatively weak van der Waals forces [5,12] where the measured interlayer distance (0.34 nm) is very close to that measured between graphene sheets in graphite. Nanotubes are long, slender fullerenes where the walls of the tubes are hexagonal carbon (graphite structure) and often capped at each end [5].

In order to prepare single-walled and multi-walled nanotubes methods that include arc discharge in the absence or presence of metal, laser-vaporization of a metal–graphite composite target [12,13] or spray pyrolysis [14] are frequently used. Considering the application of carbon nanotubes as reinforcement in ceramic composites which requires an economic production of CNTs, gas phase techniques like chemical vapor deposition (CVD) can offers great potential for optimization of nanotube production and also allows to synthesize aligned arrays of carbon nanotubes with controlled diameter and length. It is noteworthy that although single-walled nanotubes possess better properties compared with multi-walled ones, their production and purification is easier and therefore, makes it more economical for most applications including dispersing in ceramic matrix [13].

A lot of research work on carbon nanotubes contained composites has concentrated on polymer-matrix materials for improved electric conductivity, optical devices and higher strength [15]. However, there are few studies carried out on CNTs reinforced

* Corresponding author.
E-mail address: miguel.bocanegra@cimav.edu.mx (M.H. Bocanegra-Bernal).

0263-4368/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.12.007

ceramic matrix composites, and successful cases are even fewer [16]. It is well known that CNTs tend to be agglomerated each other due to strong van der Waals attractive forces and their fibriform structure, particularly when the matrix material is in the granular form such as ceramic powders, resulting in the degradation of the mechanical and physical of the composite [17,18]. The major concern is to obtain a uniform dispersion of nanotubes in the matrix. Single-wall as well as multi-wall carbon nanotubes and different processing techniques have been used in order to prepare CNTs/ceramic nanocomposites including sinter and post-hot isostatic pressing (HIP) to attain full densification [2,19], and hot pressing (HP) [20]. However, it is noteworthy that consolidation by means of hot pressing at temperatures higher than 1500 °C damages some CNT producing disordered grapheme layers which gather at matrix junctions [10]. Recently spark plasma sintering (SPS) has been used with the aim to reduce the damage of the carbon nanotubes by the use of low sintering temperatures and short sintering times [2,21].

The use of the extraordinary mechanical properties of carbon nanotubes as reinforcement in ceramics has not been very successful although some interesting achievements have been obtained. For example, An et al. [22] studied the influence of CNT content on the tribological properties of CNT/Al_2O_3 composites and reported an increase in microhardness of 30% more than pure Al_2O_3; Siegel et al. [23] obtained an increase in fracture toughness about 24% in alumina reinforced with 10 vol.% MWCNTs. More recently, Zhan et al. [24] reported a fracture toughness of 9.7 MPa $m^{1/2}$ in spark plasma sintered 10 vol.% SWCN–Al_2O_3 nanocomposite at 1150 °C during 3 min being nearly three times that of nanocrystalline alumina. It is well known the ZrO_2 additions may increase the fracture toughness of ceramic materials due to the tetragonal to monoclinic phase transformation accompanied of a volume increasing generating stresses in the ceramic matrix, which results into difficult crack propagation [25]. In reason of this, in this work, we report for the first time the microstructure, hardness and fracture toughness before and after HIP of a new ceramic nanocomposite based Al_2O_3 (zirconia toughened alumina (ZTA)) reinforced by MWCNTs and pure monoclinic and nanosized ZrO_2 particles. The excellent mechanical and chemical properties of multi-wall carbon nanotubes could offer the opportunity for advances in design of multipurpose orthopedic implants, taking also advantage that they are highly hydrophobic, chemically inert, as well as little soluble in both organic and aqueous solvents. However, assessments of the *in vitro* and *in vivo* pharmaceutical profile of the carbon nanotubes are necessary before these can be considered for future clinical applications [26].

2. Experimental procedure

High purity α-Al_2O_3 (Baikalox SM8, Baikowski, USA; primary particle size 50 nm, purity >99.99%, surface area 10 $m^2 g^{-1}$), MgO (500A, UBE Chemical Industries, Japan; primary particle size 53 nm, purity >99.999%, surface area 32 $m^2 g^{-1}$), ZrO_2 + 3 mol% Y_2O_3 (thereafter abridged as TZ-3Y, Tosoh, Japan; primary particle size 75 nm, purity >99.99%, surface area 17 $m^2 g^{-1}$), monoclinic ZrO_2 (Aldrich, USA; primary particle size <50 nm, purity >99.99%, surface area 15–35 $m^2 g^{-1}$) powders and MWCNT (Catalysis Laboratory of CIMAV S.C. according to process detailed in Ref. [14], diameter 70–110 nm, length 120–160 μm, purity >95%, surface area 25 $m^2 g^{-1}$) were used as starting materials. An homogeneous mixture of Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ with additions of 0.005 and 0.01 wt.% of MWCNTs was prepared. A composite without additions of carbon nanotubes was also prepared as comparison. Care was taken to mix the nanopowders and MWCNTs. The as-received multi-wall carbon nanotubes were carefully dispersed in 500 mL ethanol with ultrasonic agitation for 2 h. Nanopowders were intensely mixed with the dispersed carbon nanotubes alcohol media by stirring with a magnetic stir bar until most of ethanol was evaporated and then the mixture was dried at 100 °C for 12 h. The agglomerated mixture was ground intense and carefully in an agate mortar. To avoid any variations that could occur due to relative ambient humidity changes, all experiments were done at the same time.

About 2.5 g of the mixture was uniaxially pressed at 50 MPa in a disk (steel die) with 16 mm diameter and 7 mm height using an Elvec Hydraulic Press (by ELVEC S.A. de C.V., Mexico) at a constant strain rate. As shown in Fig. 1 (for pressureless sintering experiments), green samples with additions of carbon nanotubes were placed into an alumina sagger with high purity graphite packing powder (graphite powder, crystalline, −300 mesh, 99%, Alfa Aesar), where the alumina powder fills the space between the two high alumina crucibles. A third crucible covers the one containing the graphite powder bed with the sample. Samples without additions of MWCNT were set in Al_2O_3 crucible with a ZrO_2 + Al_2O_3 powder bed. All samples were sintered at 1520 °C during 1 h in air at a heating rate of 10 °C m^{-1}. After sintering, the furnace was shut off and it was allowed to cool down. For hot isostatic pressing experiments a set of sintered samples with and without additions of MWCNTs was introduced in a boron nitride crucible with an alumina powder bed to minimize possible reaction with the graphite heating element and subsequently hot isostatic pressed in an ASEA–HIP (QIH-6) equipment (by ABB, Kent, WA, USA) at 1475 °C at heating rate of 20 °C min^{-1} under argon atmosphere at a pressure of 150 MPa during 1 h. Density was measured geometrically and by a Quantachrome Multipycnometer (by Quantachrome Instruments, USA) using helium as displacement gas for the as-sintered and HIPed samples.

The samples were ground through by SiC paper in sequence of #400, #800, and #1200, and then polished by diamond pastes of both 0.5 and 0.25 μm. Samples without CNTs additions were thermally etched in air at 1370 °C for 45 min, while the samples with carbon nanotubes additions followed the same procedure but using the set shown in Fig. 1 in order to preserve the carbon nanotubes. The polished and fracture surfaces as well as the MWCNTs were characterized by scanning electron microscopy (SEM: JEOL JSM 5800 LV, Japan, and FEG SEM: JEOL JMS 7000F, Tokyo, Japan) using an accelerating voltage of 2–10 kV. Transmission electron microscopy (TEM: CM200 Phillips, the Netherlands) was applied to observe the morphology of the carbon nanotubes. The average grain size in as-sintered and HIPed composites was measured using the linear intercept technique using 300–400 grains for each sample.

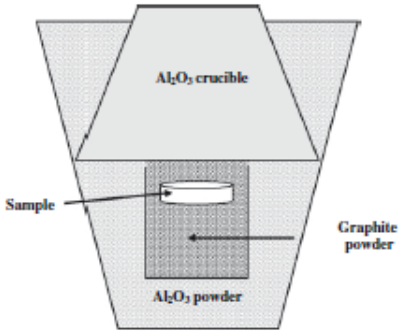


Fig. 1. Schematic showing sagger structure to pressureless sintering of ZTA composites in air.

Vickers hardness measurements were carried out on sintered samples by using a microhardness tester FM-7 (by Future-Tech, Tokyo, Japan). Indentations were made on polished surfaces with a load of 1 kg held for 10 s. Approximately 20–30 indents were made for each composition and the average hardness was determined. The corresponding indentations sizes and crack lengths were measured using an optical microscope Olympus PMG3 (by Olympus Co., Japan). The indentation fracture toughness (K_{IC}) was derived from the average crack length. For a ratio $c/a > 2.5$ (present study), where c is the crack length and a is the half diagonal length of the indentation impression, K_{IC} is calculated using the following equation [27]:

$$K_{IC} = 0.0752P/c^{3/2} \quad (1)$$

where K_{IC} is the fracture toughness, P the load and c the crack length.

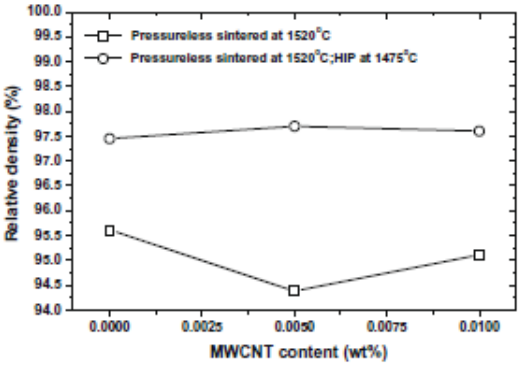


Fig. 3. Relative density as a function of the MWCNT content.

3. Results and discussion

SEM and TEM images of the starting multi-wall carbon nanotubes are shown in Fig. 2. Numerous carbon nanotubes (Fig. 2a) having similar diameters (approximately 65 nm) with a length ranging from several hundred of nanometers, appearing to be very flexible, are observed. The Fig. 2b is a typical TEM micrograph showing two MWCNTs with walls aligned corresponding to the final step of the formation mechanism of multi-wall carbon nanotubes. This micrograph clearly shows that the nanotubes are multi-walled hollow tubes and not solid fibers. Impurities in the form of catalyst particles as well as amorphous carbon can also be observed.

The MWCNTs reinforced ZTA composites were sintered at 1520 °C and subsequently HIPed at 1475 °C under argon atmosphere. The relative densities of the specimens as a function of the carbon nanotubes content are shown in Fig. 3. It can be noted that the relative densities of the composites before and after HIP are in all cases higher than 94%. For the as-sintered samples, the density for composite with 0.005 wt.% carbon nanotubes addition was slightly lower suggesting a connected porosity with the clusters of the CNTs present in the microstructure which hinders the densification in the specimens due to the formation of agglomerates. Increasing the CNTs content up to 0.01 wt.% the relative density is slightly increased, but it is still lower than that of the composite without CNTs. This observation is in contrast to the general trend which is agreement with observations of Ahmad and Pan [28] and Sun et al. [15] for alumina reinforced with different amounts of MWCNTs, where the relative density is slightly decreased when the CNTs content is increased. It is also observed in this figure that the density of the pressureless sintered samples is increased by HIP (carried out at a lower temperature than PS: 1475 vs. 1520 °C), indicating that in all cases closed porosity was obtained by pressureless sintering, that can be almost all removed by hot isostatic pressing. Besides, the relative density of the HIPed specimens is almost constant for the different CNTs contents. In fact, these density data clearly showed that, within experimental scatter, the sintered densities before and after HIP treatment are approximately the same. It is also shown that the maximum density obtained after sintering (by HIP) was approximately 98% TD.

X-ray diffraction (XRD) studies not shown here in 0.005 and 0.01 wt.% multi-wall carbon nanotubes reinforced zirconia toughened alumina nanocomposites, revealed that the composites consisted of mainly Al_2O_3 phase, t-ZrO_2 phase and small amounts of m and c-ZrO_2 phases. Fig. 4 shows representative SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of as-sintered specimens with (Fig. 4a) and without (Fig. 4b) additions of MWCNTs, respectively. On the other hand, pressureless sintered and HIPed zirconia toughened alumina (ZTA) composites with 0.01 wt.% carbon nanotubes content is shown in Fig. 4c. As can be seen in these figures, all composites exhibited a similar microstructure with measured grain sizes of 0.6 ± 0.2, 0.60 ± 0.26 and 0.7 ± 0.3 μm for pressureless sintered composites with 0 wt.%, 0.01 wt.% MWCNTs content and HIPed samples reinforced with 0.01 wt.% MWCNT, respectively. In these figures ZrO_2 grains are also observed (the brightest phase) homogeneously distributed in an Al_2O_3 matrix (darker phase). The presence of zirconia particles on the grain boundaries suggests that they could inhibit notably the alumina grain growth. Likewise, it is clearly observed that all samples were crack-free with submicron equiaxed grains and some isolated pores only in the case of pressureless sintered ZTA (Fig. 4a and b). An almost fully dense surface morphology can be seen in the HIPed composite (Fig. 4c), where isolated pores were practically absent, indicating a higher density as result of pore removal during hot isostatic pressing treatments.

When multi-wall carbon nanotubes reinforced zirconia toughened alumina nanocomposites are carefully manufactured and

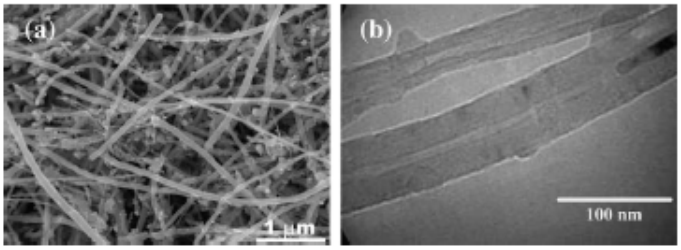


Fig. 2. Typical SEM (a) and TEM (b) micrographs of the starting MWCNT synthesized by spray pyrolysis.

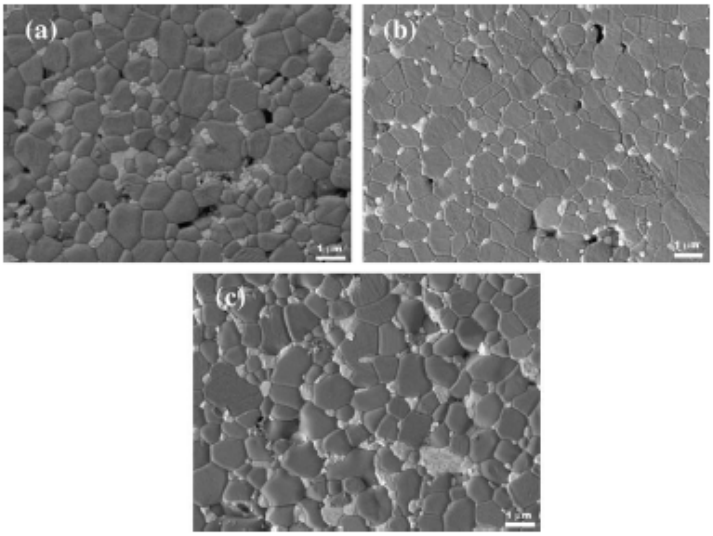


Fig. 4. Typical SEM micrographs of polished and thermally etched surfaces of as-pressureless sintered Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ composite with additions of (a) 0.01 wt.%, (b) 0 wt.% of MWCNT, and (c) pressureless sintered and HIPed composite with 0.01 wt.% of MWCNT.

the optimization of powder processing is possible, the obtained Vickers hardness values are higher than 14 GPa. The dependence of Vickers hardness and grain size on carbon nanotubes content in the pressureless sintered composite before and after HIP treatment is illustrated in Fig 5a and b, respectively. From this figure it is clearly observed that for a constant amount of carbon nanotubes additions, the hardness is increased when hot isostatic pressing is applied to the composites, related to their higher relative density. Regarding the influence of the CNT content, it can be seen that for pressureless sintered samples the hardness decreases when the carbon nanotubes content is increased (Fig. 5a). On the other hand, in HIPed samples a decreased in hardness is observed for contents of 0.005 wt.% CNTs, meanwhile a slightly increases in hardness is observed for additions of 0.01 wt.% of carbon nanotubes (Fig. 5b), although its hardness is also lower than the composite without CNTs additions. On the other side, it is observed that Vickers hardness for pressureless sintered and HIPed samples decreased with final grain size up to 0.005 wt.% of carbon nanotubes additions indicating a major residual porosity in the case of pressureless sintered specimens (Fig. 3), which in turn could inhibit the grain boundary migration during sintering process hindering the grain growth. For contents of 0.01 wt.% CNTs, the hardness had a slight increasing when the grain size is also increased due to the reduction of remain porosity facilitating the grain boundary migration resulting in a slight grain growth [29].

It is known that the hardness of ceramic materials is usually affected by the intrinsic deformability of the ceramic and different microstructural parameters such as multiphases, grain size and orientation, porosity [30]. In the existing literature, the hardness and the fracture toughness values of ceramics are commonly reported as a function of the grain size. For example, Daguano et al. [31] reported reduction on hardness in sintered ZrO_2–Al_2O_3 attributed to increase of the grain size. Suzuki et al. [32] reported that Vickers hardness is correlated with porosity and grain size. Whereas, no significant dependence of Vickers microhardness on grain size was reported by Chaim and Hefetz [33] in nanocrystalline ZrO_2–3 wt.% Y_2O_3 cold pressed, presintered and hot isostatic pressing (HIP) to dense specimens, a direct influence of remain

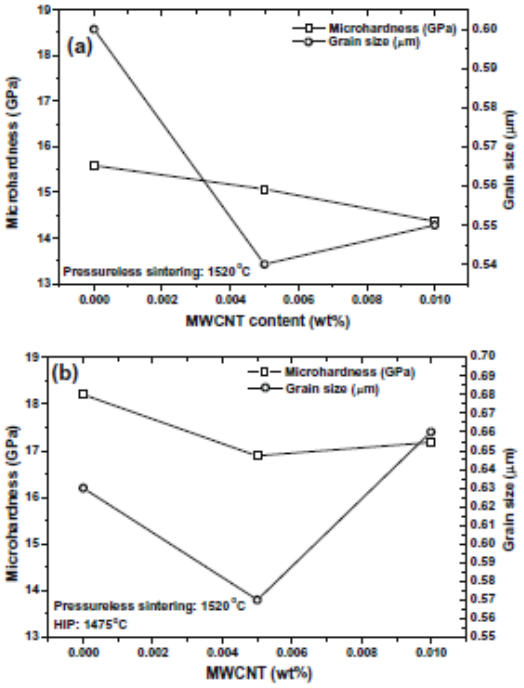


Fig. 5. Dependence of Vickers hardness and grain size on MWCNT content in the Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ composite pressureless sintered (a), and after HIP treatment (b).

porosity on the hardness was reported by Jiang et al. [34] in Al_2O_3–10 vol.% SWCNTs composite sintered by SPS at different temperatures.

Fig. 6 shows the dependence of fracture toughness and grain size on carbon nanotubes content in the pressureless sintered composite before (Fig. 6a) and after (Fig. 6b) hot isostatic pressing treatment. It can be seen that for the "as sintered" samples (Fig. 6a) the fracture toughness increases with the addition of carbon nanotubes, while the grain size decreases at contents of 0.005 wt.% MWCNTs remaining constant at contents of 0.01 wt.%. Conversely, in HIPed samples a slight increase in grain size is observed at 0.01 wt.% MWCNTs content which would be in disagreement with experiments reported by Zhan et al. [24] where the results suggested that carbon nanotubes could inhibit the grain growth in ceramic matrix composites. After HIP treatment (Fig. 6b) it can be seen that with 0.005 wt.% MWCNTs additions, the fracture toughness of the sintered nanocomposites is lower than that obtained for the nanocomposite free of carbon nanotubes, whereas for 0.010 wt.% MWCNT the fracture toughness increases, indicating that the mechanical properties could be enhanced only if an optimum amount of carbon nanotubes are present in the matrix of the composite. Therefore, this low fracture toughness in 0.005 wt.% carbon nanotubes content could be due to poor bonding of CNTs to the matrix (for the presence of many pores in the composite so they did not carry the load which must be distributed throughout the nanotube in order to ensure that the outermost layer did not shear off [18]).

As can be seen from Fig. 6b, the composite with 0.01 wt.% CNTs addition possess the higher fracture toughness (~4.4 MPa $m^{1/2}$) being about 7% and 37% higher than that of the sample without HIP treatment (~4.1 ± 0.78 MPa $m^{1/2}$) and "as sintered" (3.2 ± 0.5 MPa $m^{1/2}$, Fig. 6a) composite without additions of carbon nanotubes, respectively. On the other side, an increasing in grain size in HIPed composites was observed for the different contents of CNTs compared with samples without hot isostatic pressing treatment. This behavior could be related to the pore removal during HIP and this can be supported in Fig. 3 where an increase in relative density after HIP treatment denotes an additional shrinkage as consequence of the removal of closed porosity. Note in this figure that the lower relative density corresponded at pressureless sintered composites with additions of 0.005 wt.% carbon nanotubes and where the pore removal was remarkable, and reached the higher relative density after hot isostatic pressing (~98%). In contrast, it can be noticed that an addition of 0.005 wt.% of carbon nanotubes to the composite produces a decrease of grain size, both before and after HIP, whereas higher additions (0.01 wt.% MWCNTs) slightly increase grain size (more significantly by HIP). The intimate contact between carbon nanotubes and matrix suggests that the extent of interfacial bonding will be a factor in increasing the toughness in HIPed samples, and not grain size, with additions of 0.01 wt.% MWCNT nanocomposites. Conversely, in HIPed samples with additions of 0.005 wt.% carbon nanotubes, the network structure seem to disappear and the fracture toughness is slightly lowered [24]. We could speculate that the amount of carbon nanotubes was not enough to obtain a homogeneous dispersion in the whole ceramic matrix, thus weak regions were originated where the cracks could nucleate, leading thus to the decreasing of hardness and fracture toughness. For a better understanding, Table 1 summarizes the mechanical properties of "as pressureless" sintered composites and HIPed ones at 1475 °C (diagrams Figs. 3, 5 and 6) as a function of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) content.

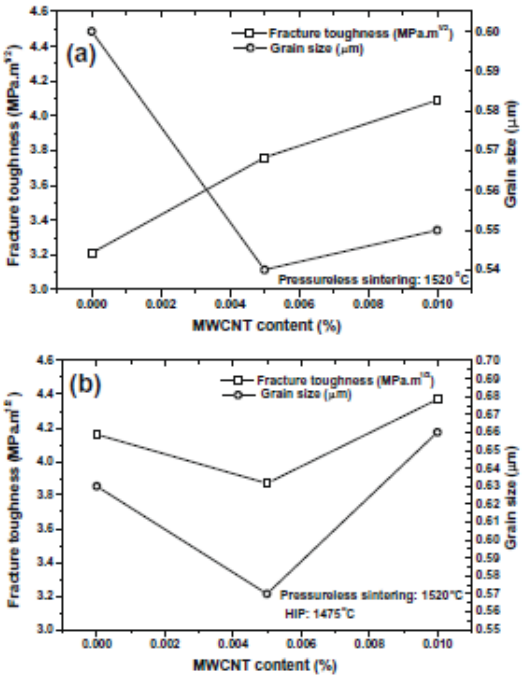


Fig. 6. Dependence of the fracture toughness and grain size on MWCNT content in the Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ composite pressureless sintered (a), and after HIP treatment (b).

Fig. 7 shows a representative SEM micrograph of typical Vickers hardness impressions obtained on the polished and thermally etched surface in the "as sintered" without additions (a), with additions of 0.01 wt.% MWCNTs (b), and sintered and HIPed with additions (c) of 0.01 wt.% MWCNTs Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ ceramic nanocomposites. The cracks emanating from the four vertices were measured to determine K_{IC}. From this figure it is observed that the size of the indent in the HIPed composite (Fig. 7c) is slightly smaller that the indent corresponding to the "as sintered" samples (Fig. 7a and b without and with additions of 0.01 wt.% MWCNT, respectively). This suggests a smaller intrinsic deformability of the HIPed composites as consequence of a lower percentage of final porosity. The figures clearly demonstrate the well-developed and almost symmetrical radial-median crack morphology and that multiple cracking from single indent corner is absent. At the applied load the plastic deformation could be predominant and as a result much of the indentation energy is consumed for material flow and displacement, which lowers the apparent hardness in "as sintered" without HIP with additions of 0.01 wt.% MWCNTs (Fig. 7a and b).

On the other hand, observations at higher magnification of one arm of an indented "as sintered" without additions (Fig. 7d), with additions of 0.01 wt.% MWCNTs (Fig. 7e), and sintered and HIPed with additions of 0.01 wt.% MWCNT (Fig. 7f) ceramic nanocomposites marked as "1" in Fig. 7a–c, showed the evidence of crack deflection (zigzagged cracks). In Fig. 7d and e, the fracture pattern is almost exclusively intergranular with cracks occasionally propagating through the smaller grains. Similar appreciations have been reported by Correa de Sa e Benevides de Moraes et al. [35]. Fig. 7f corresponding to the HIPed composite with additions of 0.01 wt.% carbon nanotubes revealed a combined transgranular and intergranular fracture mode. On the other hand, the intragranular fracture mode indicates the grain boundary strengthening by the concurrent nanosized ZrO_2 particles added to the composite (see Fig. 7e and g). This behavior results in greater fracture energy which leads to greater fracture toughness [28,30]. Likewise, the toughening mechanism in this nanocomposite can be explained

Table 1
Summary of mechanical properties of "as pressureless" sintered samples and HIPed ones at 1475 °C as a function of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) content.

MWCNTs (wt.%)	Pressureless sintering at 1520 °C				Pressureless sintering at 1520 °C and HIP at 1475 °C			
	Relative density (%)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa $m^{1/2}$)	Grain size (μm)	Relative density (%)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa $m^{1/2}$)	Grain size (μm)
0	95.61	15.59 ± 2.1	3.21 ± 0.5	0.60 ± 0.2	97.45	18.20 ± 0.9	4.2 ± 0.8	0.63 ± 0.2
0.005	94.38	15.07 ± 1.2	3.76 ± 0.5	0.54 ± 0.2	97.70	16.89 ± 1.6	3.9 ± 0.7	0.57 ± 0.2
0.01	95.11	14.37 ± 1.3	4.09 ± 0.5	0.55 ± 0.2	97.60	17.18 ± 1.1	4.4 ± 0.6	0.66 ± 0.3

by a crack bridging effect of the multi-wall carbon nanotubes shown in Fig. 7g and labeled as a circle, where the carbon nanotube bridge the two crack surfaces and remain intact during the crack propagation.

Additional to the mentioned toughening mechanism, pulled-out carbon nanotubes was also observed on the fracture surface of the HIPed nanocomposite with additions of 0.01 wt.% MWCNT, as can be seen in Fig. 8a and b (indicated by arrow marks). It is clearly observed that the interface between CNTs and Al_2O_3 matrix is strongly bonded conducing to a significant load transfer from the matrix to the carbon nanotubes during loading. It is noteworthy in the microstructure that some carbon nanotubes were entangled with Al_2O_3 grains. Similar observations have been reported by Mo et al. [17] in carbon nanotubes reinforced alumina matrix nanocomposite prepared by sol–gel process and Ahmad and Pan [28] with hybrid nanocomposites based alumina.

From an analysis of the crack geometry for each tested composite (Fig. 7d–f) it is possible to assume that the tortuosity of the crack path tend to follow the grain boundaries (Fig. 7d and e) and then, the crack deflection mechanism takes place and gives a crack profile corresponding to the sample microstructure. The deflection mechanism (less effective) [36] accompanied by the presence of transgranular fracture as can be seen in Fig. 7f, leads to a relatively high fracture toughness value. It is believed [37] that the presence of a low degree of crack deflection depends on the grain shape and on the intergranular fracture mechanism.

Taking into account the different thermal expansion coefficient of the Al_2O_3 ($5.5–8.1 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$) matrix, ZrO_2 (TZ-3Y) ($10.3 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$) grains, monoclinic ZrO_2 ($6.5 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$) nanosized particles, and MWCNTs ($1.6–2.6 \times 10^{-5}\,°C^{-1}$), it is speculated [38] that an additional increase in fracture toughness in the HIPed Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ nanocomposite with

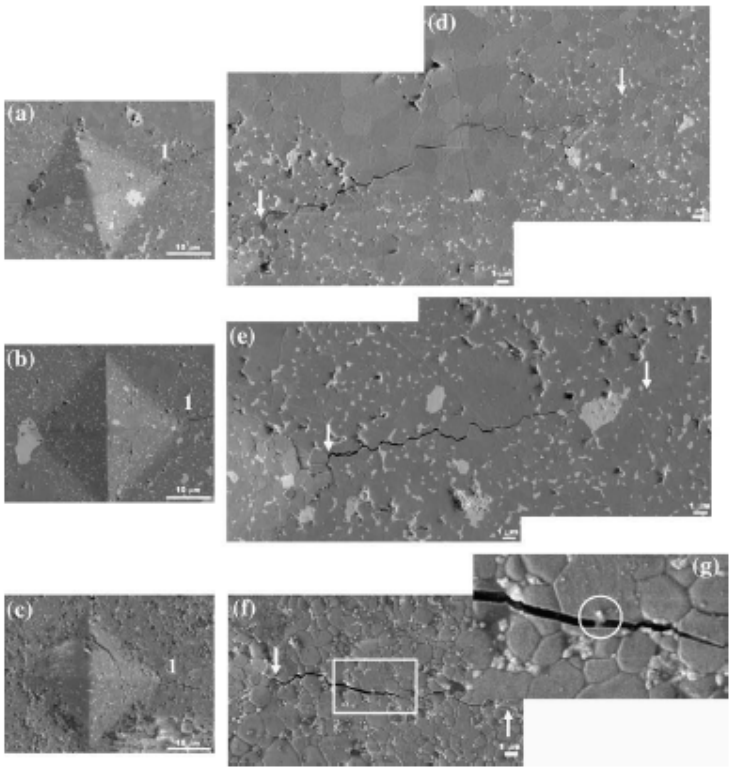


Fig. 7. SEM of typical hardness impressions in Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ composites. "As sintered" without (a) and with additions (b) 0.01 wt.% MWCNT, and sintered and HIPed with additions of 0.01 wt.% MWCNT (c). Magnification of the arm cracks labeled as "1" in (a–c) are shown in (d–f). Square indicated in (f) is closed up in (g). The arrow marks indicate the beginning and final of the crack. Circle is explained in text. Bars correspond to 10 and 1 μm in (a–c) and (d–f), respectively.

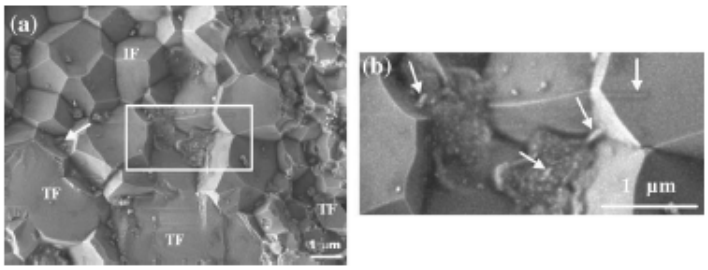


Fig. 8. SEM of fracture surface of the pressureless sintered and HIPed Al_2O_3 + 0.025% MgO + 13% TZ-3Y + 2% $ZrO_{2(m)}$ composite with additions of 0.01 wt.% MWCNT (a); magnification corresponding to square in (a) is shown in (b). IF = intergranular fracture, TF = transgranular fracture. Arrow marks in (a and b) are explained in text.

additions of 0.01 wt.% MWCNT ceramic nanocomposite could be due to the increase in the amount of transformed monoclinic phase on the fracture surface of the specimen, as result from the induced stresses owing to mismatch between thermal expansion coefficient of the alumina matrix and the CNTs used as reinforcement [10,28].

4. Conclusions

From the investigated multi-wall carbon nanotubes reinforced $Al_2O_{3(n)}/MgO_{(n)}/ZrO_2(TZ\text{-}3Y)_{(n)}/ZrO_{2(n)m}$ (m = monoclinic) nanocomposite pressureless sintered and sinter + HIPed, we can conclude:

(1) By using an adequate anti-oxidation sagger and a graphite powder bed, it is possible to sinter in air MWCNTs reinforced zirconia toughened alumina (ZTA), with concurrent reinforcement of 2 wt.% monoclinic nanosized ZrO_2.
(2) Relative densities above 94% were attained by pressureless sintering with and without additions of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). The subsequent application of the hot isostatic pressing treatment leads for all composites to an increase of their relative density. In all cases the grain size was maintained at submicron scale at the processing temperatures. Grain sizes between 0.46 ± 0.20 and 0.53 ± 0.20 μm and 0.49 ± 0.20 and 0.6 ± 0.3 μm were obtained for pressureless sintered composites before and after HIP, respectively.
(3) The Vickers hardness values decreased with the addition of MWCNTs in both pressureless sintered and HIPed samples. However, for the same amount of MWCNTs the hardness increases with hot isostatic pressing treatment; in composites with additions of 0.01 wt.% MWCNTs the hardness can be increased up to ~19%.
(4) The fracture toughness values were increased with the carbon nanotubes content for pressureless sintered composite. Meanwhile, for HIPed composites a slight decreasing in fracture toughness was attained with the addition of 0.005 wt.% of MWCNTs. When hot isostatic pressing is applied, it is possible to obtain an increase in fracture toughness of ~7% and ~36% compared to the "as sintered" composites with 0.01 wt.% CNTs and free of carbon nanotubes, respectively.
(5) A combined transgranular and intergranular fracture mode was observed in HIPed composite with additions of 0.01 wt.% MWCNTs. The intragranular fracture mode indicates the grain boundary strengthening by the concurrent nanosized ZrO_2 particles added to the composite. This behavior results in greater fracture energy which leads to greater fracture toughness. Crack deflection and change of fracture mode from transgranular to intergranular, pull-outs of a small amount of carbon nanotubes, the bridging effect of CNTs during crack propagation, as well as thermal expansion mismatch between the alumina matrix and CNTs are the possible mechanisms that lead to the improvement in fracture toughness.
(6) The presence of some carbon nanotubes agglomerates indicates that there are difficulties in the preparation of defect-free MWCNTs reinforced ZTA nanocomposites and therefore, the mixing procedure needs to be improved. The presence of such agglomerates could be responsible for the lower density of the 0.005 wt.% MWCNTs content composite.
(7) The values reported in this work for zirconia toughened alumina nanocomposite reinforced with multi-wall carbon nanotubes and nanosized ZrO_2 particles would offer an alternative for the development in the field of orthopedic implants although there are still great challenges to the obtaining of well-dispersed carbon nanotubes–ceramic composites.

Acknowledgements

The authors wish to express their appreciation to W. Antunez for the SEM characterization and A. Nevarez-Rascón for hardness and fracture toughness measurements.

References

[1] An JW, Lim D-S. Effect of carbon nanotube additions on the microstructure of hot-pressed alumina. J Ceram Proc Res 2002;3(3):201–4.
[2] Duszova A, Dusza J, Tomasek K, Blugan G, Kuebler J. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite. J Eur Ceram Soc 2008;28:1023–7.
[3] Hirvonen A, Nowak R, Yamamoto Y, Sekino T, Niihara K. Fabrication, structure, mechanical and thermal properties of zirconia-based ceramic nanocomposites. J Eur Ceram Soc 2006;26:1497–505.
[4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;354:56–8.
[5] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Compd Sci Technol 2001;61:1899–912.
[6] Chang S, Doremus RH, Siegel RW, Ajayan PM. Ceramic matrix nanocomposites containing carbon nanotubes for enhanced mechanical behavior. Patent No. US 6,420,293 B1; 2002.
[7] Sun J, Gao L, Jin X. Reinforcement of alumina matrix with-multiwalled carbon nanotubes. Ceram Int 2005;31:893–6.
[8] Ebbesen TW. In: Carbon nanotubes: preparation and properties. CRC Press; 1997. p. 277.
[9] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science (Washington, DC) 2000;287:637–40.
[10] Zhan G-D, Mukherjee AK. Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties. Int J Appl Ceram Technol 2004;1(2):161–71.

[11] Lupo F, Kamalakaran R, Scheu C, Grobert N, Ruhle M. Microstructural investigations on zirconium oxide–carbon nanotube composites synthesized by hydrothermal crystallization. Carbon 2004;42:1995–9.
[12] Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceram Int 2000;26:677–83.
[13] Samal SS, Bal S. Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites – a review. J Miner Mater Char Eng 2008;7(4):355–70.
[14] Aguilar EA, Antunez W, Alonso G, Paraguay F, Espinosa F, Miki-Yoshida M. Study of carbon nanotubes sintesis by spray pyrolysis and model of growth. Diamond Rel Mater 2006;15:1329–35.
[15] Sun J, Iwasa M, Nakayama T, Niihara K, Gao L, Jin X. Pressureless sintering of alumina carbon nanotubes composites in air atmosphere furnace and their mechanical properties. J Ceram Soc Jpn 2004;112(5 Suppl. 112-1):S403–6 [PacRim5 special issue].
[16] Fan J, Zhao D, Wu M, Xu Z, Song J. Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes–toughened Al_2O_3 composite. J Am Ceram Soc 2006;89(2):750–3.
[17] Mo CH, Cha SI, Kim KT, Lee KH, Hong SH. Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol–gel process. Mater Sci Eng 2005;A395:124–8.
[18] Zhu Y-F, Shi L, Liang J, Hui D, Lau K-T. Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics. Composites B 2008;39:1136–41.
[19] Zhang F-J, Yang L, Huang X-Y, Zhu De-G. The character of sintering under vacuum and its use in hot isostatic pressing in comparison with the air pre-sintering and slurry coating techniques for alumina–zirconia composites. J Mater Process Technol 1998;74:115–21.
[20] Sun J, Gao L, Iwasa M, Nakayama T, Niihara K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. Ceram Int 2005;31:1131–4.
[21] Zhan GD, Kuntz JD, Garay JE, Murkherjee AK, Zhu P, Koumoto K. Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites. Scr Mater 2006;54:77–82.
[22] An JW, You DH, Lim DS. Tribological properties of hot-pressed alumina–CNT composites. Wear 2003;255:677–81.
[23] Siegel RW, Chang SK, Ash BJ, Stone J, Ajayan PM, Doremus RW, et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. Scr Mater 2001;44:2061–4.
[24] Zhan GD, Kuntz JD, Wan J, Mukherjee AK. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites. Nature 2002;2:38–42.
[25] Santos C, Maeda LD, Cairo CAA, Acchar W. Mechanical properties of hot-pressed ZrO_2–NbC ceramic composites. Int J Ref Met Hard Mater 2008;26:14–8.
[26] Spear RL, Cameron RE. Carbon nanotubes for orthopaedic implants. Int J Mater Form 2008;1:127–33.
[27] Evans AG, Charles EA. Fracture toughness determinations by indentation. J Am Ceram Soc 1976;59:371–2.
[28] Ahmad K, Pan W. Hybrid nanocomposites: a new route towards tougher alumina ceramics. Compd Sci Technol 2008;68:1321–7.
[29] Peigney A, Flahaut E, laurent Ch, Chastel F, Rousset A. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion.. Chem Phys Lett 2002;352:20–5.
[30] Tekeli S. Fracture toughness (K_{IC}), hardness, sintering and grain growth behaviour of 8YSCZ/Al_2O_3 composites produced by colloidal processing. J Alloys Compd 2005;391:217–24.
[31] Daguano JKMF, Santos C, Souza RC, Balestra RM, Strecker K, Elias CN. Properties of ZrO_2–Al_2O_3 composite as a function of isothermal holding time. Int J Ref Met Hard Mater 2007;25:374–9.
[32] Suzuki HY, Shinosaki K, Kuroi H, Tashima S. Sintered microstructure and mechanical properties of high purity alumina ceramics made by high-speed centrifugal compaction process. Key Eng Mater 1999;159–160:187–92.
[33] Chaim R, Hefetz M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO_2–3 wt% Y_2O_3. J Mater Sci 2004;39:3057–61.
[34] Jiang D, Thomson K, Kuntz JD, Ager JW, Mukherjee AK. Effect of sintering on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposites. Scr Mater 2007;56:959–62.
[35] Correa de Sa e Benevides de Moraes MC, Elias CN, Filho JD, Guimaraes de Oliveira L. Mechanical properties of alumina–zirconia composites for ceramic abutments. Mater Res 2004;7:634–49.
[36] Celli A, Tucci A, Esposito L, Palmonari C. Fractal analysis of crack in alumina–zirconia composites. J Eur Ceram Soc 2003;23:469–79.
[37] Celli A, Tucci A, Esposito L. Quantitative evaluation by fractal analysis of indentation crack paths in Si_3N_4–SiC_w composites. J Eur Ceram Soc 1999;19:441–9.
[38] Roberts JM, Singh JP, Scattergood RO. Microstructure and properties of alumina-whisker-reinforced tetragonal polycrystal matrix composites. CONF-910162-1; 1991.

Copyright © 2010 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 10, 1–6, 2010

Microstructural and Magnetic Properties of CoCu Nanoparticles Prepared by Wet Chemistry

Ignacio García[1,2], José A. Pomposo[1], Jon Echeberria[3], Jaione Ollo[3], Maxim Ilyn[4], Konstantin Y. Guslienko[4,5,*], and Julián M. González[4]

[1] CIDETEC–Centro de Tecnologías Electroquímicas, Parque Tecnológico de San Sebastián, Paseo Miramón, 196, 20009 Donostia, San Sebastián, Spain
[2] CIC NanoGUNE Consolider, Paseo de Mikeletegui 56, San Sebastián, Spain
[3] CEIT–Paseo de Manuel Lardizabal 15, 20018 Donostia, San Sebastián, Spain
[4] Departamento de Física de Materiales, Facultad de Química, Universidad del País Vasco, Paseo M. de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain
[5] IKERBASQUE, the Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain

$Co_{10}Cu_{90}$ nanopowder alloys have been prepared by the sonochemical wet method. In this way, Cu/Co bimetallic nanocrystallites with average diameter of 10–20 nm, presenting a homogeneous metastable solid solution of Co in Cu, were produced. Their structural characterization by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry techniques has been used. Temperature dependences of the sample magnetization show two characteristic (blocking) temperatures associated to the typical deviation of the zero-field cooling and field-cooling magnetization curves at $T_1 \sim 15$ and $T_2 \sim 310$ K, respectively. This effect can be attributed to the fact that the samples consist of either superparamagnetic and/or ferromagnetic nanoparticles of different sizes. The samples were annealed at 300 °C and 450 °C and the observed evolution of their magnetic properties was explained in relation to decomposition of the metastable Co/Cu solid solution.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Nanocrystallites, Granular Materials, Magnetization.

1. INTRODUCTION

In the last years special attention has been paid to composite granular materials consisting of nanometer sized granules of ferromagnetic elements in either conductive or insulating matrix and exhibiting the giant magnetoresistance (GMR) effect.[1,2] This interest exists due to both their inherent magnetic properties[3,4] and their potential technological applications in microelectronics, as well as optical and bio-sensors.[5,6] It is important to note that the GMR is extremely sensitive to the concentration of magnetic granules, their sizes and thermal treatments. Such phenomenon has been successfully explained by considering the dependence of GMR on the granule sizes[7–10] assuming that these composite materials contain small magnetic granules embedded randomly in an immiscible nonmagnetic metallic matrix and the granules have spherical shapes (experiments showed that the Co granules were almost spherical in shape in Co–Cu systems).[7,11] These magnetic granules have a distribution in sizes. In addition, for small magnetic granules, if the temperature is higher than the average blocking temperature of the material magnetization, most of these magnetic granules become superparamagnetic (SPM). While the temperature is lower than the average blocking temperature, most of these granules become ferromagnetic (and hence non-SPM) and other remain still SPM. It is important to distinguish the SPM from the non-SPM granules because they have a different contribution to the GMR effect.[12–14] We note that the conduction electrons in the granular materials are scattered (1) in the nonmagnetic matrix, (2) at the interface between nonmagnetic matrix and magnetic granules and (3) within the spherical magnetic granules. The spin-dependent scattering (2) and (3) is origin of the GMR.

We note that the numerous preparation techniques such as direct thermal decomposition, sonochemical methods, controlled reduction of salts and laser pyrolisis,[15–18] have been used recently to synthesize magnetic nanoparticles. It is necessarily to mention that the chemical co-precipitation

*Author to whom correspondence should be addressed.

technique[19–20] offers many advantages such as simple reaction condition and appropriate particle sizes control.

In this work, $Co_{10}Cu_{90}$ nanopowder alloys have been prepared by the sonochemical wet method. In this way, $Co_{10}Cu_{90}$ bimetallic particles consisting of Co/Cu nanocrystallites with average diameter of 15 nm were obtained. The samples structure characterization has been done by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP) techniques. Measurements of the temperature dependence of the samples magnetization in the range of 1.5–300 K have been carried out. We observed some typical features of the zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) magnetization curves at two values of temperatures, namely $T_1 \sim 15$ and $T_2 \sim 310$ K, respectively.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials

CoCu nanoparticles were synthesized using cupper chloride (II) dehydrate (≥99.0%) and sodium hydroxide purchased from Sharlau and Cobalt (II) chloride hexahydrate (99%) and Hydrazine monohydrate (purity ≥ 98.0%) purchased from Sigma-Aldrich Quimica S.A. All the products were used as received.

2.2. Synthesis of CoCu Nanoparticles

The sonochemical wet procedure similar to described by Jia et al.[21] was used to synthesize $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles. But, contrary to the speculations of Ref. [21], we did not assume that such nanoparticles consist of Cu core with a thin shell of Co. A solution that contains 0.0475 g of Cobalt (II) chloride hexahydrate and 0.3068 g of cupper chloride (II) dehydrate and 40 mL of pure water was sealed under nitrogen and heated to 60 °C. After 1 h, 6 mL N_2H_4 was added and mixed for 5 min. At the end 2 mL of 1 N solution of NaOH was added to the solution. The solution was sonicated for 1 hour. Suddenly, a black powder appeared after violent reaction. The black powder was magnetically separated and cleaned with pure water to remove residual ions from the reaction mixture, followed by washing with acetone to remove the water. Then, the obtained $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles were stored under nitrogen.

2.3. Characterization of CoCu Nanoparticles

In order to know atomic ratio between Cobalt and Copper in the synthesized nanoparticles, ICP measurements were performed using the spectrometer Shimadzu- ICPE-9000. 1.5 mg of $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles was mixed with 3 mL of aqua reguia to digest the $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles. The resulting solution was stirring for 15 min and after that the solution was diluted down with deionised water to the appropriate concentration for the ICP measurements.

X-ray diffraction patters of the $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles were collected using the spectrometer X'Pert MPD by 'Philips' with Cu Kα radiation (the wavelength is $\lambda =$ 1.54056 A). For the TEM microstructural characterisation the $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles were dispersed in ethanol and dropped on carbon deposited Ni grids. This observation was carried out in a Jeol JEM 2100 TEM with an accelerating potential of 200 kV, fitted with an electron diffraction spectra (EDS) microanalysis by Inca Energy TEM250 from Oxford.

Magnetic properties of the different as-prepared and annealed CoCu samples were measured by using a vibrating sample magnetometer (VSM), which allows obtaining the parameters of the magnetization hysteresis loops in field up to 20 kOe within the temperature range 1.5–300 K.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructural Characterization

The ICP measurements showed that atomic ratio between copper and cobalt was 90.8:9.2 that higher than the 90:10 starting ratio. The corresponding XRD spectrum of $Co_{10}Cu_{90}$ as-prepared nanoparticles is shown in Figure 1. All peaks revealed that the resultant nanoparticles are face-centered cubic (f.c.c.) copper and cobalt nanoparticles. Figure 1 shows a XRD pattern of a mixture of the copper and cobalt nanocrystals[21] and there are not CuCo core–shell nanoparticles in the sense of Ref. [21]. In fact, it is well known that metastable but homogeneous Co_xCu_{1-x} samples can be prepared. First, it was found that some Co/Cu films formed solid solution.[22] Then, bulk samples of the metastable Co/Cu solid solution were prepared by mechanical alloying and shocking compression.[23,24] It was concluded that all samples possessed f.c.c. crystalline structure. From the other side, some different results were

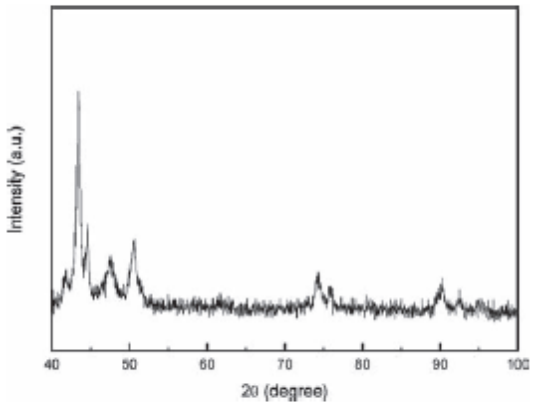


Fig. 1. XRD patterns of $Co_{10}Cu_{90}$ as-synthesized nanoparticles.

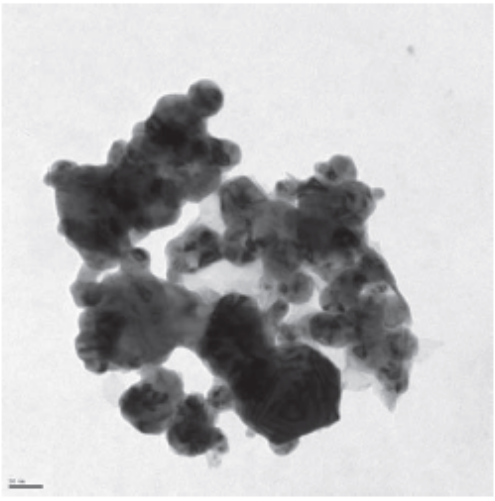


Fig. 2. TEM micrographs of $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles showing the morphology of the nanoparticles and nanocrystallites.

obtained when the as-prepared nanoparticles were characterized by TEM.

Figure 2 shows the morphology of the $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles. As can be observed in these TEM micrographs, they are well dispersed with a rounded or polygonal shape and almost uniform particle sizes of 50–100 nm. Observations made at higher magnifications revealed that the nanoparticles have a nanostructured polycrystalline constitution, with a crystallite size of 10–20 nm. The analyses carried out by EDS showed that the nanocrystals have a uniform composition, indicating that they do not have a core–shell structure. Semi-quantitative analysis was performed using several EDS spectra taken from different nanocrystals indicated in Figure 3. Results obtained from these measurements showed that the majority of these Co/Cu crystallites have content of about 3–5 wt% Co, but some of them posses higher Co content (up to ~50 wt%) as Table I shows. I.e., we have synthesized Co-poor and Co-rich nanocrystallites.

This difference between the XRD and TEM results could be attributed to a few quantities of isolated cobalt nanocrystals, as the TEM results show, which is enough to explain how the $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles spectrum is covered by the Co isolated nanocrystals pattern in the XRD measurements. So, we can consider that the as-prepared samples consist of two kinds of the nanocrystallites: (i) solid solution of Co in Cu of different Co contents in different 10–20 nm nanocrystals and (ii) pure Co nanoparticles.

3.2. Magnetic Characterization

Magnetic characterization of Co/Cu solid solution of bulk samples revealed some ferromagnetic properties at room temperature and below for stoichiometry of 20 at.% of Co and higher. But the sample with 10 at.% of Co was found to be paramagnetic.[23] Magnetoresistance was found to be less than 1.4% in Co-reach samples and negligibly small in $Co_{10}Cu_{90}$ sample at room temperature and magnetic field up to 7 kOe. Absence of the ferromagnetic Co nanoparticles in the Co/Cu solid solution contributes to adverse effects in magnetoresistance. In addition, the agglomerations of the Co/Cu nanocrystallites at high Co concentrations due to probable correlations between their magnetic moments can also reduce the GMR effect as compared with typical nanogranular CuCo alloys.[25, 26]

From the temperature dependence of the magnetization (Fig. 4) of the three powder samples consisting of the nanoparticles of $Cu_{90}Co_{10}$ composition, we clearly detected two characteristic (blocking) temperatures ($T_1 \sim$ 15 K and $T_2 \sim 310$ K). It is remarkable that even above T_2, it is possible to observe the hysteresis loops (Fig. 5), which evidence that some of the particles are blocked or there is some bulk magnetic phase within this temperature range. As-prepared samples consist of metastable solid solution Co in Cu (the main part) and separate Co-nanoparticles. This can explain the hysteresis loops at $T = 5$ K as superposition of two contributions: (i) ferromagnetic with the magnetization jumps at $H \approx \pm 4$ kOe and (ii) superparamagnetic (no saturation up to $H = 20$ kOe).

Concerning the hysteresis loops observed at low temperatures (5 K and 83 K), we note that they have an asymmetric character leading to two different coercive field values. This shift of the hysteresis loop can be been attributed to the so-called *exchange bias* effect. This effect has been found mainly for bi-layer structures as well as for magnetic nanoparticles embedded in a matrix, where two different kinds of magnetic ordering (ferromagnetic, FM, and antiferromagnetic, AFM) can coexist. The exchange bias effect was reported for the first time by Meiklejohn and Bean, who observed that the hysteresis loop of the field cooled samples consisting of fine partially oxidized Co particles, was displaced along the magnetic field axis.[27] They attributed this phenomenon to the exchange interactions at the interface between the FM Co core and the AFM CoO shell.[28]

On the other hand, after the heat treatment at 300 °C (annealing for 1 hour) the low blocking temperature disappeared, while the high temperature blocking was observed at around 390 K. Nevertheless, there is observed the low temperature blocking $T_1 \sim 15$ K in the sample annealed at 450 °C (for 1 hour) and the high temperature blocking temperature ($T_2 \sim 310$ K) is unchanged.

As one can see from Figure 5, the coercive filed slowly decreases with temperature increasing. Namely, the coercive field decreases with the heating from 710 Oe at 83 K to 430 Oe at 395 K in the as-prepared sample (see inset to Fig. 5 showing the hysteresis loops details for the fields from −1.2 to +1.2 kOe). Similarly, in the sample treated

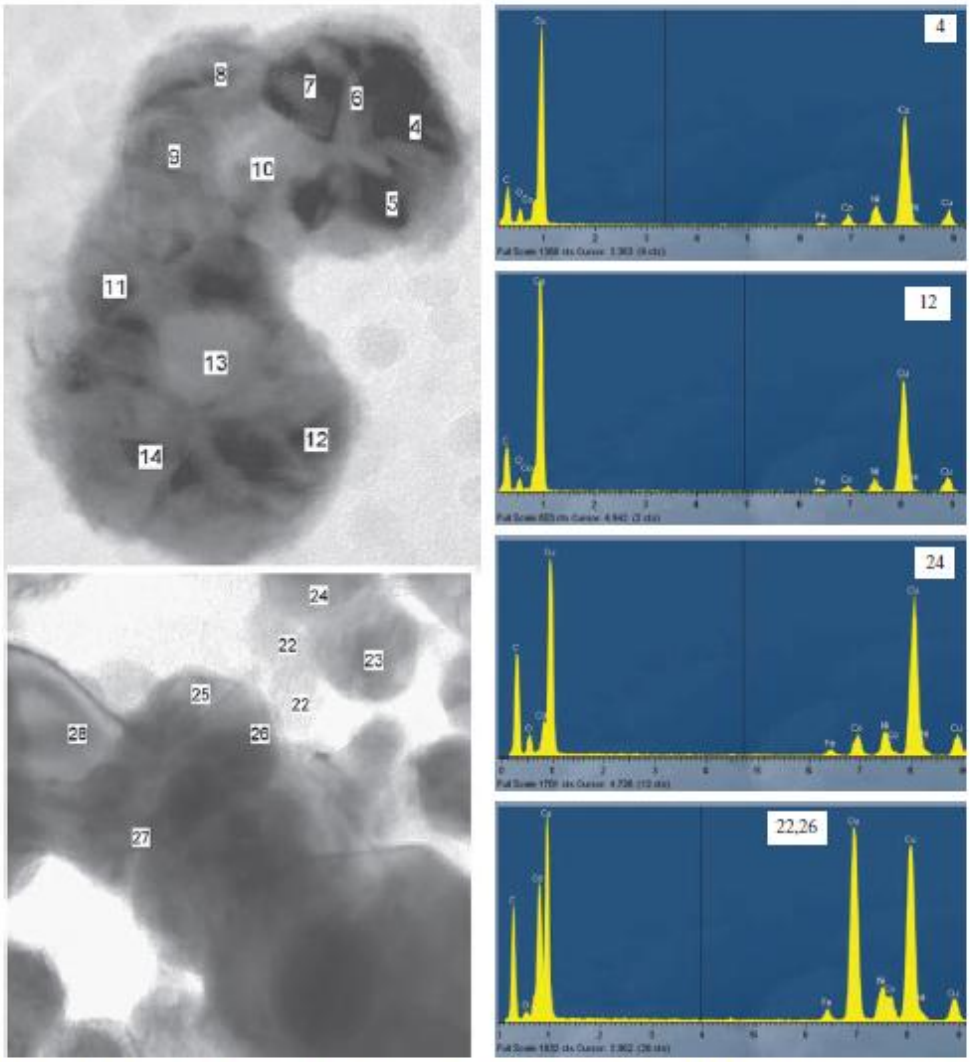


Fig. 3. The selected EDS spectra (right panel) taken from the different CoCu nanocrystallites marked by different numbers in the TEM micrographs. The spectra n. 22, 26 show strong Co-peaks corresponding to 50 wt% of Co.

at 300 °C, the coercive field decreases from 640 Oe at 5 K to 380 Oe at 395 K. In the case of the sample treated at 450 °C, the coercive field decreases from 480 Oe at 5 K to 280 Oe at 395 K. Such behaviour tells us about existence of a fraction relatively big ferromagnetic particles. The temperature dependence of coercivity of the annealed samples can be explained assuming that we have an ensemble of randomly oriented Co nanoparticles with an effective uniaxial magnetic anisotropy K_1. In that case, following Ref. [22] and applying the Neel-Brown relaxation equation for the VSM magnetization measurements one can write the temperature dependence of the coercivity $H_c(T)$ for ferromagnetic particles with sizes above the SPM size in the form: $H_c(T) = H_c(0)[1-(25k_BT/K_1V)^{1/2}]$, where $H_c(0) = 2K_1/M_s$ k_B is the Boltzmann constant, and V is the particle volume. We neglected here a small contribution to the coercivity of superparamagnetic fraction as well as the temperature dependence of $K_1(T)$ because all the measurements were conducted at $T \ll T_c(Co)$. We get the same value of $T_V = K_1V/25k_B \approx 2.05 \cdot 10^3$ K for both the

Table I. Co content (wt%) of the different CoCu nanocrystallites analysed by TEM-EDS in Figure 3.

Num	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	22	23	24	25	26	27	28
Co%	7.3	5.4	6.4	5.7	4.5	3.5	4.5	5.5	3.3	5.1	3.6	46.3	5.6	9.6	4.2	48.0	5.7	3.5

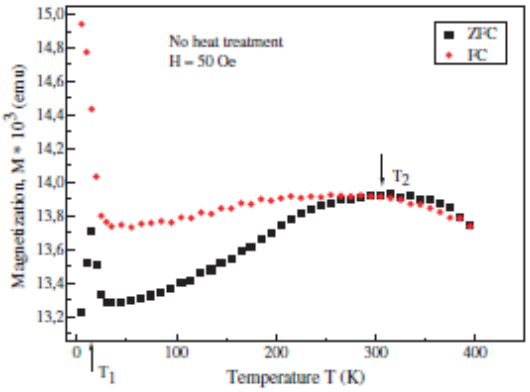


Fig. 4. Magnetization versus temperature for as prepared CoCu samples. The characteristic temperatures $T_1 \sim 15$ K and $T_2 \sim 310$ K are marked by arrows. The squares/circles correspond to the ZFC/FC regimes, respectively.

samples, i.e., the same particles exist after both the annealing procedures. Note that T_V is considerably larger than T_2, which has meaning of the average blocking temperature. The anisotropy constant of f.c.c. Co is $6.5 \cdot 10^5$ erg/cm^3, but the effective uniaxial (shape) anisotropy of about $(1–2) \cdot 10^6$ erg/cm^3 measured by ferromagnetic resonance in Ref. [29] is more adequate to estimate the particle diameter. We get form the value of T_V the value of the ferromagnetic particle diameter $D = (6V/\pi)^{1/3} \approx$ 19–23 nm. This is in reasonable good agreement with the sizes of Co-rich nanocrystallites observed by TEM.

In the as-quenched samples, the Co atoms are mainly diluted into the Cu matrix and/or form nanoclusters with a superparamagnetic response. But there is a small fraction of Co nanoparticles which are responsible for the ZFC

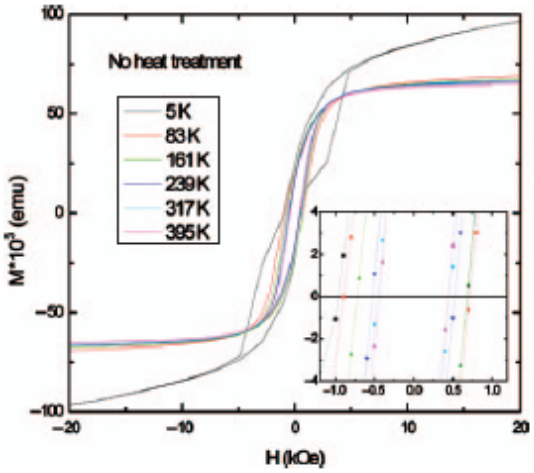


Fig. 5. Magnetization versus magnetic field (hysteresis loops) for as prepared CoCu samples. The inset shows the loops in the low field region.

magnetization peak at T_1. Their sizes are estimated form the equation $D_a = (6 \cdot 25 k_B T_1 / \pi K_1)^{1/3}$ to be 3.7–4.6 nm. The thermal treatment induces the segregation of Co particles and diminishes the diluted part increasing Co content in the superparamagnetic and/or ferromagnetic phases, as is evidenced by the observation of the hysteresis loops of the as-quenched and annealed samples. In particular, the annealing at 300 °C leads to increase of the diameters of the isolated Co nanoparticles and low-temperature peak in the measured ZFC magnetization disappears. The annealing at 450 °C results in appearing the fraction of small superparamagnetic particles from Cu matrix of Co-poor nanocrystals and the peak is re-established. Both the heat treatments at 300 °C and 450 °C lead to formation of the big ferromagnetic Co-nanoparticles in the Co-reach Cu nanoscrystals. We note that the samples are not entirely superparamagnetic, because their coercivity as well as the remanence show non-zero values. There was assumed existence of two different origins for their relatively small hysteretic response: first of all, it was proposed that the superparamagnetism is suppressed by the dipolar interactions between the nanoclusters. Secondly, the coercivity and remanence have been attributed to the ten-nm-sized f.c.c. Co-rich ferromagnetic phase, previously observed in the XRD analysis.[30,31] Nevertheless, it was concluded that the presence of such Co-atoms is unlikely and their contribution is very small against the superparamagnetic and ferromagnetic contributions. Consequently, the thermal treatment produces changes of their hysteresis loops in this kind of samples, which are detected by the variation of the coercive force, with a clear ferromagnetic contribution, which becomes more significant, raising the hysteresis character in spite of the XRD analysis.

It is known that metastable Co/Cu solid solutions containing less than 24 at.% of Co demonstrated spin-glass behavior at low temperatures.[32] The observed low temperature peaks on the ZFC curves (see Fig. 4) can be rather attributed to the blocking of 4-nm size separate Co nanoparticles, than to these spin-glass transitions due to freezing of small (1–2 nm) Co clusters. From the other side, the 2-lobes hysteresis loops shown in Figure 5 for $T = 5$ K, which are not typical for a spin glass behavior, can be explained as result of the existence of a fraction of relatively big (blocked) ferromagnetic Co clusters even in as-prepared samples.

4. CONCLUSIONS

$Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles were synthesized by successive reduction of copper and cobalt ions. Salts reduction were performed using hydrazine. Two kinds of nanoparticles are observed and analyzed by TEM and XRD analysis, Co/Cu nanoparticles whose sizes 50–100 nm and cobalt nanoparticles with sizes of about 4 nm, respectively. According to the TEM chemical analysis we have synthesized

homogeneous CoCu particles. Therefore, most probably the particles in as-prepared samples consist of metastable solid solution of Co in Cu. Meanwhile, annealing of this metastable alloy at 450 °C leads to the decomposition for pure Co and Cu as it was observed in Ref. [24]. Our TEM data have shown that the vast majority of the CoCu nanoparticles contain only 3–5% of Co, however, some of them contain about 50% of Co (Co-rich nanocrystallites) and these ferromagnetic (blocked) particles are responsible for the sample magnetization and coercivity at room temperature. The coercive field observed in the particles at room temperature (480 Oe) is close to the value of the coercive field observed in $Co_{50}Cu_{50}$ nanoparticles (520 Oe).[21] Therefore, we can attribute the observed ferromagnetic properties at room and higher temperatures to the Co-rich particles only.

Acknowledgments: The present work was supported by the project MAT2007-66798-C03-(01.02 and 03). Konstantin Y. Guslienko acknowledges support by the Ikerbasque Science Foundation.

References and Notes

1. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creucet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (**1988**).
2. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, 4828 (**1989**).
3. J. J. Becker, *Trans. AIME* 209, 59 (**1957**).
4. J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 68, 9749 (**1992**).
5. S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *J. Magn. Magn. Mat.* 177, 919 (**1998**).
6. A. B. Pakhomov, X. Yan, and Y. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3497 (**1995**).
7. C.-R. Chang and K.-H. Lo, *J. Appl . Phys.* 80, 6888 (**1996**).
8. S. Zhung and P. M. Levy, *J. Appl . Phys.* 73, 5315 (**1993**).
9. M. Rubinstein, *Phys. Rev. B* 50, 3830 (**1994**).
10. R. Y. Gu, L. Sheng, D. Y. Xing, Z. D. Wang, and J. M. Dong, *Phys. Rev. B* 53, 11685 (**1996**).
11. J. J. del Val, J. González, and A. Zhukov, *Physica B* 299, 242 (**2001**).
12. B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, and N. Wiser, *Phys. Rev. B* 51, 667 (**1995**).
13. N. Wiser, *J. Magn. Magn. Mat.* 159, 119 (**1996**).
14. C. Xu and Z. Li, *J. Phys.: Condens. Matter.* 11, 847 (**1999**).
15. S. J. Shin, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. J. Kim, and Y. S. Kang, *Current Applied Physics* 7, 404 (**2007**).
16. Y. K. Su, C. M. Shen, T. Z. Yang, H. T. Yang, H. L. Li, and H. J. Gao, *Adv. Nanomat. Nanodev.* 488 (**2002**).
17. S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Charand, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8581 (**2000**).
18. K. S. Suslick, M. Fang, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11960 (**1996**).
19. Y. L. Du, J. L. Fang, M. S. Zhang, J. M. Hong, Z. Yin, and Q. G. Zhang, *Mater. Lett.* 57, 802 (**2002**).
20. A. Q. Jiang, G. H. Li, and L. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* 83, 4878 (**1998**).
21. Y. Jia, H. Niu, M. Wu, M. Ning, H. Zhu, and Q. Chen, *Mater. Res. Bulletin* 40, 1623 (**2005**).
22. E. Kneller, *J. Appl. Phys.* 33S, 1355 (**1962**).
23. X. Fan, T. Mashimo, and X. Huang, *Phys. Rev. B* 69, 094432 (**2004**).
24. C. Gente, M. Oehring, and R. Bormann, *Phys. Rev. B* 48, 13244 (**1993**).
25. K. Y. Guslienko, *Phys. Solid State* 40, 1697 (**1998**).
26. G. N. Kakazei et al., *J. Magn. Magn. Mat.* 196, 29 (**1999**).
27. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* 102, 1413 (**1956**).
28. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* 105, 904 (**1957**); W. H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys* 33, 1328 (**1962**).
29. B. R. Pujada, E. H. C. P. Sinnecker, A. M. Rossi, C. A. Ramos, and A. P. Guimaraes, *Phys. Rev. B* 67, 024402 (**2003**).
30. N. Murillo, H. Grande, I. Etxeberria, J. J. del Val, J. González, S. Arana, and F. J. Gracia, *J. Nanosc. Nanotech.* 4, 1056 (**2004**).
31. A. García-Prieto, M. L. Fdez-Gubieda, C. Menreghini, A. García-Arribas, and S. Mobilio, *Phys. Rev. B* 67, 2244 (**2003**).
32. R. Childress and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* 43, 8089 (**1991**).

Received: 18 March 2009. Accepted: 16 June 2009.

CARBON 49 (2011) 1599–1607

available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites

M.H. Bocanegra-Bernal [a], J. Echeberria [b], J. Ollo [b], A. Garcia-Reyes [c], C. Domínguez-Rios [a], A. Reyes-Rojas [a], A. Aguilar-Elguezabal [a,*]

[a] Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV S.C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes # 120 Comp. Ind., Chihuahua 31109, Mexico

[b] CEIT and TECNUN (University of Navarra), 20018 San Sebastian, Spain

[c] Interceramic, Dept. of R&D, Av. Carlos Pacheco 7200, Chihuahua 31060, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 July 2010
Accepted 13 December 2010
Available online 16 December 2010

ABSTRACT

The use of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) or single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) as filler in ceramic matrices could create composites with exceptional mechanical properties. We have prepared dense monolithic alumina (Al_2O_3) and zirconia-toughened alumina (ZTA) composites with additions of 0.01 wt% of MWCNTs or 0.01 wt% of SWCNTs by conventional sintering and have demonstrated that the mechanical properties depend on (a) the distribution of CNTs in the matrix and (b) the interaction between the ceramic phases and CNTs. The fracture toughness of Al_2O_3 ceramics reinforced with SWCNTs was significantly better than those reinforced with MWCNTs. However, fracture toughness in MWCNT-reinforced ZTA increased 41% over ZTA free of the toughening agent and 44% over ZTA reinforced with SWCNTs. A well dispersed and small amount of MWCNTs was enough to produce an increase of fracture toughness in ZTA composites.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The processing of nanostructured materials is a part of an emerging field referred to as nanotechnology involving the production of bulk materials with grain size less than 100 nm with excellent properties compared with their microcrystalline counterparts [1–3]. Although nanocrystalline ceramics have high stiffness and excellent thermal stability with low density, their brittleness impedes the use as structural materials [4]. Sophisticated strategies have been proposed in order to improve the mechanical properties of nanocrystalline ceramics by dispersing nanometer-size second-phase reinforcement to obtain nano-scale composite materials [5,6]. Carbon nanotubes [7] (generally abridged as CNTs) have opened up new technological areas where they can be used as strong, light and high toughness reinforcement fibers for composite structures [8] opening thus the way into nanotechnology [9]. Nanotubes exist as either single-walled (SWCNTs) described by rolling one graphene sheet to form a hollow tube, or multi-walled nanotubes (MWCNTs) simply composed of concentric graphene layers [4,10] and often capped at each end. Depending on synthesis method and conditions, SWCNTs and MWCNTs can be obtained with high structural perfection. The interest of using CNTs in ceramic composites is due to their formidable mechanical properties [11] i.e., Young's modulus up to 1470 GPa for SWCNT [12] and up to 950 GPa for MWCNTs [13]. CNTs with high length/diameter ratio (aspect ratio around 1000 or higher) and small

* Corresponding author: Fax: +52 614439 4852.
E-mail addresses: alfredo.aguilar@cimav.edu.mx, alfredo.aguilar@mail.cimav.edu.mx (A. Aguilar-Elguezabal).
0008-6223/$ - see front matter © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.carbon.2010.12.042

diameter (no more than one hundred nanometers) have exceptional mechanical characteristics [5,14].

Since the report on MWCNTs made by Iijima [7], the potential for ceramics reinforced with CNTs having extraordinary stiffness and strength represent an important step in the development of ceramic composites with improved fracture toughness and strength over monolithic ceramic materials [15]. A lot of research work on carbon nanotubes reinforced composites has concentrated on polymer-matrix materials for improved electric conductivity, optical devices and higher strength [8]. There are few studies carried out on CNTs reinforced metals and the use of carbon nanotubes as reinforcement in ceramics has not been very successful [16]. For example, An et al. [17] studied the influence of CNTs content on the tribological properties of CNTs/Al_2O_3 composites and reported an increase in microhardness of 30% more than pure Al_2O_3; Siegel et al. [18] obtained an increase in fracture toughness about 24% in alumina reinforced with 10 vol % MWCNTs. More recently, Zhan et al. [5] reported a fracture toughness of 9.7 MPa $m^{1/2}$ with an Al_2O_3/10 vol % SWCNTs composite, nearly three times that of nanocrystalline alumina at sintering temperatures as low as 1150 °C by spark plasma sintering (SPS). Wang et al. [19] have used SPS to densify Al_2O_3 reinforced with also 10 vol % SWCNT obtaining densities of 95% and fracture toughness of 3.32 MPa $m^{1/2}$. This, compared with indentation toughness of dense pure Al_2O_3 of 3.3 MPa $m^{1/2}$ clearly show that, within experimental scatter, the fracture toughness values of the two materials is the same. On the other hand, Peigney et al. [20] in very recent investigation obtained an increase in both toughness and microhardness in double-walled carbon nanotubes (DWCNTs)/nanostructured magnesia composites. Most of the investigations have focused mainly on alumina-based ceramic composites [21] using both SWCNTs and MWCNTs but unambiguous demonstration of toughening in these composites remains elusive.

Carbon nanotubes may result in an entire new class of advanced materials [15] exploiting their excellent mechanical properties leading to ceramic/SWCNTs or ceramic/MWCNTs that are both tough and strong [22]. There are challenges to obtain uniform dispersion of very high concentrations of CNT (for example 10 vol % used in several investigations [5,18,22]) as well as to explore in detail the control of the interface between the nanotubes and the matrix [4], so that they actually carry the loads [5]. SWCNT are preferred inasmuch as some authors report, MWCNT could exhibit very easy interwall sliding, with inner graphitic walls able to be extracted from outer walls in a 'sword and sheath' failure, where outermost layer in the MWCNT breaks followed by pull out of the inner shells [5] contributing little to carrying load. However, a problem exists in SWCNT where often are formed close-packed bundles or ropes bound by weak van der Waals interaction that can easily slide with respect to each other. Therefore, this inter-bundle slippage limits the load-bearing of SWNT, so their mechanical performances are far below that of individual CNTs [23]. An effective prevention of slide between the bundles or ropes, through the formation of stable links between SWCNT for improvement of mechanical properties is required according to Yamamoto et al. [24].

In order to obtain comparative results on the use of SWCNTs and MWCNTs as ceramic reinforcement additives, in this work we have used a very low amount of SWCNTs and MWCNTs to obtain considerable reinforcement in the pressureless sintered ceramic composites based Al_2O_3 (Zirconia Toughened Alumina (ZTA)) and determine which of the two reinforcement agents has higher contribution to the unusual mechanical properties.

2. Experimental methods

2.1. Materials

High purity α-Al_2O_3 (Baikalox SM8, Baikowski, USA; primary particle size 50 nm, purity > 99.99%, surface area 10 $m^2 g^{-1}$), MgO (500A, UBE Chemical Industries, Japan; primary particle size 53 nm, purity > 99.999%, surface area 32 $m^2 g^{-1}$), ZrO_2 + 3 mol% Y_2O_3 (abridged as TZ-3Y, Tosoh, Japan; primary particle size 75 nm, purity > 99.99%, surface area 17 $m^2 g^{-1}$), monoclinic ZrO_2 (Aldrich, USA; primary particle size < 50 nm, purity > 99.99%, surface area 15–35 $m^2 g^{-1}$) powders, MWCNT (Catalysis Laboratory of CIMAV S.C. [25]), diameter 70–110 nm, length 120–160 μm, purity > 95%, surface area 25 $m^2 g^{-1}$, and high purity SWCNT (HELIX Material Solutions), diameter ~ 1.3 nm, length 0.5–40 μm, purity > 90 %, and surface area > 300 $m^2 g^{-1}$ were used as starting materials.

2.2. Mixture

Homogeneous mixtures of Al_2O_3 + 0.025 wt% MgO + 13 wt% TZ-3Y + 2 wt% $ZrO_{2(m)}$ with additions of 0.01 wt% of MWCNTs and SWCNTs were prepared. A composite without additions of MWCNTs and SWCNTs as well as samples of pure Al_2O_3 and Al_2O_3 with additions of 0.01 wt% MWCNTs and SWCNTs were also prepared as comparison. In order to illustrate the dispersion of great concentrations of MWCNTs and SWCNTs, mixtures of ZTA with additions of 10 vol % of MWCNTs and SWCNTs were also prepared following the same steps. Care has been taken to mix the nanopowders with MWCNTs and SWCNTs. The as-received MWCNTs and SWCNTs were carefully dispersed in 500 mL ethanol with ultrasonic agitation for 2 h. Nanopowders and the dispersed MWCNTs or SWCNTs in alcohol media were vigorously stirred until most of ethanol evaporated and then the mixture was dried at 100 °C for 12 h. The agglomerated mixture was ground intense and carefully in an agate mortar.

2.3. Processing

Approximately 2 g of each mixture was uniaxially pressed at 50 MPa in a disk (steel die) with 16 mm diameter and 7 mm height using an Elvec Hydraulic Press at a constant strain rate. Green samples with additions of MWCNTs and SWCNTs were confined into an alumina sagger with high purity graphite packing powder (graphite powder, crystalline, −300 mesh, 99%, Alfa Aesar), where the alumina powder fill the space between the two high alumina crucibles. A third crucible covers the one containing the graphite bed powder with the sample. Samples without additions of MWCNTs and SWCNTs were directly set into Al_2O_3 crucible with ZrO_2 + Al_2O_3 bed powder. All samples were sintered at 1520 °C during 1 h in air at a heating

rate of 10 °C m^{-1}. After sintering, the furnace was shut off and it was allowed to cool down. Density was measured by means of Quantachrome Multipycnometer using Helium as displacement gas for the as-sintered composites. The samples were ground and polished by SiC paper and then polished by diamond pastes of both 0.5 and 0.25 μm. Samples were thermally etched at 1370 °C for 30 min, following the same procedure for sintering so as to preserve the carbon nanotubes. Each experiment was made four times.

2.4. Characterization

The polished and fracture surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM: JEOL JSM 5800 LV, Japan, and FEG SEM: JEOL JMS 7000F, Tokyo, Japan) using an accelerating voltage of 2 kV. A small amount of MWCNTs and SWCNTs were dispersed onto a TEM grid to be characterized by transmission electron microscopy (TEM: HRTEM JEM 2200 FS). The average grain size in pure ZTA and ZTA/0.01 wt% MWCNT composite was measured using the linear intercept technique using 300–400 grains for each sample. Raman spectra were obtained with Thermo Nicolet Almega XR Dispersive Raman Spectrometer (λ_{ex} = 532 nm and maximum power 20 mW).

2.5. Mechanical properties

Vickers hardness measurements were carried out on the sintered samples using FM-7 microhardness tester. Three samples per composition (diameter 12 mm, thickness 6 mm) and approximately 20–30 indents per each measurement were made on polished surfaces with a load of 1 kg held for 15 s and an average hardness was determined. The separation between neighboring indentations was more than four diagonal lengths of indentation impression according to the standard ASTM C1327-99 for Vickers indentation hardness of advanced ceramics [26]. With the help of an optical microscope Olympus PMG3, the corresponding indentations sizes and crack lengths were measured soon after indentation to prevent the slow crack growth associated with the stress field that acts after removal of indenter and with the environmental effect. The indentation fracture toughness (K_{IC}) was derived from average crack length. For a ratio $c/a > 2.5$ (present study), where c is the crack length and a corresponds to the half diagonal length of the indentation impression, K_{IC} was calculated using the equation derived by Evans and Charles [27].

3. Results and discussion

3.1. Composite powders

The Fig. 1a is a typical transmission electron micrograph (TEM) showing the nanostructure of a MWCNTs with a few nanometer in diameter where a hollow core and several layers of graphitic carbon are aligned corresponding to the final step of the formation mechanism of MWCNTs. SWCNT tend to assemble in 'ropes' of nanotubes as can be seen in Fig. 1b which consist of typically 5–7 tubes with diameter < 3 nm and aligned along their length in van der Waals bonding with one another (Fig. 1c, high magnification square from Fig. 1b) . A lack of concentric ring patterns indicates the absence of MWCNTs. Diameter of SWCNTs is below 5 nm and length of less than 5 microns while in the case of MWCNTs, their characteristics may vary in a wide set of values. MWCNT synthesized in our team group present a diameter and length of 80–100 nm and 150 ± 25 μ, respectively.

3.2. Sintered materials

To investigate the mechanical behavior of ZTA ceramic composite, we prepared our own high-density ZTA/0.01 wt% MWCNTs and SWCNTs composites using conventional sintering at 1520 °C during 1 h. Pure ZTA composite free of carbon nanotubes additions and pure Al_2O_3, and Al_2O_3 reinforced with 0.01 wt% MWCNTs and SWCNTs were also prepared for comparison alone. The densities of the six materials processed in this investigation are summarized in Table 1. It can be seen that pure alumina, reinforced and without reinforcement as well as the ZTA composites with and without additions of CNTs are consolidated at approximately the same sintered density considering the experimental dispersion. The fracture surfaces of carbon nanotubes reinforced alumina composites are shown in Fig. 2a for Al_2O_3/0.01 wt% MWCNTs and Fig. 2b for Al_2O_3/0.01 wt% SWCNTs, respectively. As can be seen, SWCNTs (Fig. 2b) were distributed inside the alumina grains and strongly bonded with the alumina matrix (see arrows marks), and even a hole resulting from a CNT pull-out can be observed (see circle mark). On the other hand, the MWCNTs are located mainly in the intergranular places making the boundaries mechanically weak causing mainly fracture along the grain boundaries as can be seen in Fig. 2a. In this context, the strengthening and toughening mechanisms show that SWCNTs perpendicular to the fracture surfaces can contribute significantly to improve the mechanical properties (see high magnification inserts of squares in Fig. 2b). This appreciation could be supported with the Fig. S1 in Supplementary material, where at higher magnification of one arm of a Vickers hardness impression (see Fig. S1b in Supplementary material), the evidence of crack deflection as well as bridging effect of carbon nanotubes during crack propagation (arrow marks), and CNT pull-out (circle) (see Fig. S1c in Supplementary material) are clearly observed.

Scanning electron micrographs (SEM) of fracture surfaces of pure ZTA, ZTA/0.01 wt% MWCNTs and ZTA/0.01 wt% SWCNTs composites are shown in Fig. S2a–c, in Supplementary material. Intergranular fracture accompanied by partial transgranular fracture can be observed in the three samples being predominant transgranular fracture mode in ZTA/0.01 wt% SWCNTs composite. It is scarce to find CNTs due to the low content as only 0.01 wt%, which is quite similar to the reported by Sun et al. [28]. The preservation of CNT after sintering process was confirmed by Raman spectroscopy and as can be seen in Fig. 3, typical Raman absorption signals for MWCNTs and SWCNTs appear in their correspondent spectra. These spectra were taken from fracture surfaces.

3.3. Mechanical properties

Although the fracture toughness determined by the Vickers indentation fracture method has been widely used due to

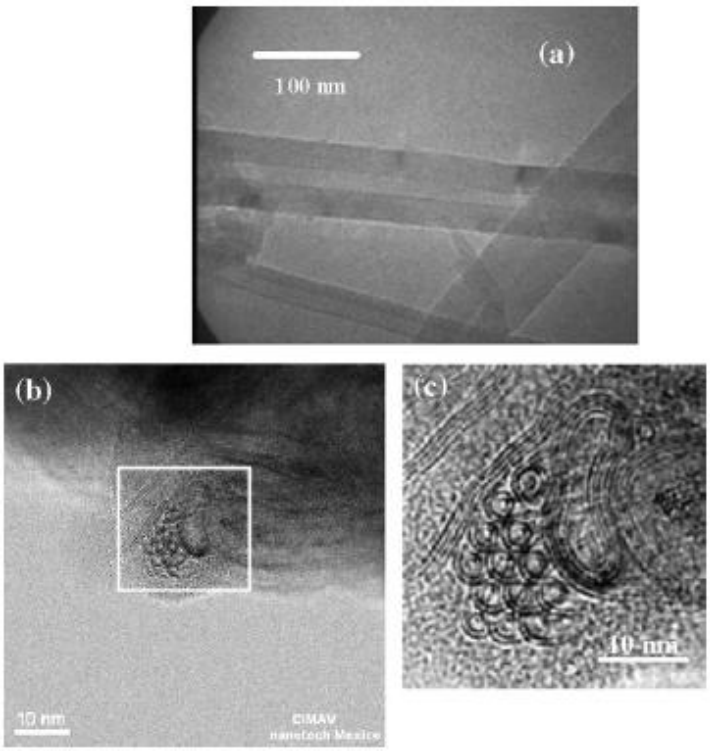


Fig. 1 – Transmission electron micrographs (TEM) of (a) MWCNT, and (b) SWCNT. High magnification of the square in (b) is shown in (c).

Table 1 – Densities corresponding to the experimental materials.

Sample	Sintering		Measured density ($g\,cm^{-3}$)	Theoretical density ($g\,cm^{-3}$)	Relative density (%)
	Temperature (°C)	Time (h)			
Pure ZTA	1520	1	4.15	4.29	96.71
ZTA/0.01 wt% MWCNTs	1520	1	4.12	4.29	96.00
ZTA/0.01 wt% SWCNTs	1520	1	4.10	4.29	95.46
Pure Al_2O_3 (SM8)	1520	1	3.89	3.98	97.56
Al_2O_3/0.01 wt% MWCNTs	1520	1	3.79	3.98	95.24
Al_2O_3/0.01 wt% SWCNTs	1520	1	3.78	3.98	94.96

its ease of use, it has not been widely accepted due to the complexity of the stress fields involved in the Vickers indentation, and taking into account that an economical and effective technique to characterize the fracture toughness in ceramics is currently not available [29], considerable care must be used to measure the length of the cracks. Vickers indentation test on our composites showed clear evidence of classical radial cracking and considering that these were well-defined, we can readily calculate the fracture toughness using Evans and Charles equation [27]. Similar procedures were reported by Zhan et al. [5]. In the case of complete absence of classical radial cracks, the fracture toughness measurement using Vickers indentation test could not be valid [19].

SEM micrographs of typical Vickers indentation in pure ZTA, ZTA/0.01 wt% MWCNTs, and ZTA/0.01 wt% SWCNTs, are shown in Fig. 4a–c, respectively. The length of crack is smaller in ZTA/0.01 wt% MWCNTs (Fig. 4e) indicating a higher fracture toughness in comparison to pure ZTA and ZTA/0.01 wt% SWCNTs (Fig. 4d and f). Conditions of processing and mechanical properties for the composites are shown in Table 2. It is observed that the measured Vickers hardness remains approximately constant for pure ZTA and CNTs reinforced ZTA composites. Fracture toughness for MWCNTs reinforced ZTA composites was 41% and 44% over ZTA free of toughening agent and over ZTA reinforced with SWCNT, respectively. Conversely, the fracture toughness for MWCNT and SWCNT reinforced Al_2O_3 ceramic was 9% lower and 12%

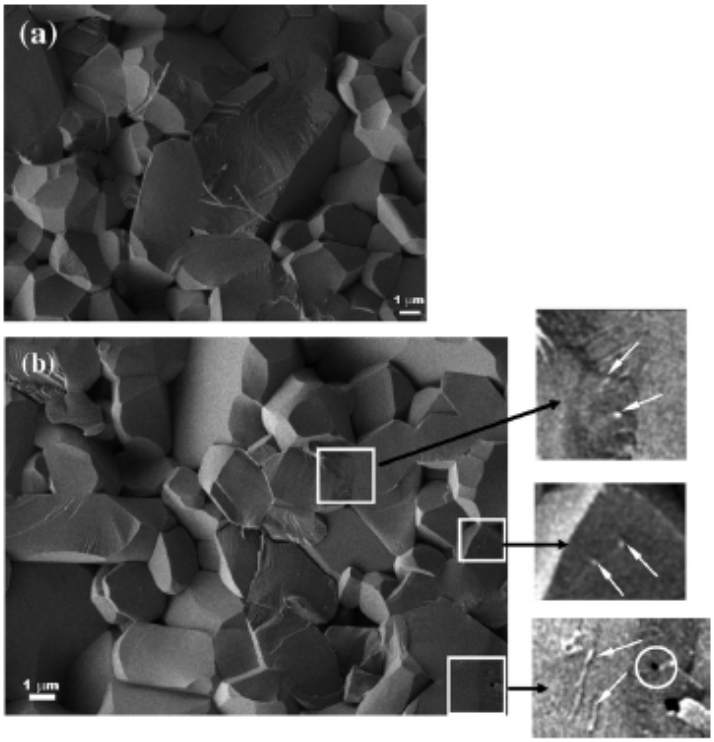


Fig. 2 – SEM micrographs of fracture surfaces of (a) Al_2O_3/0.01 wt% MWCNT, (b) Al_2O_3/0.01 wt% SWCNT. Arrow marks and circle are explained in text.

higher than monolithic Al_2O_3, respectively. A different behavior of CNT in monolithic Al_2O_3 is clear, compared to ZTA composites for the same CNT content. As was mentioned earlier, although some reliability problems pertaining to the fracture toughness measured by Vickers indentation in ceramics, the resulting toughening effect of 41% and 44% deserves merit as a relative measurement of the fracture toughness [30].

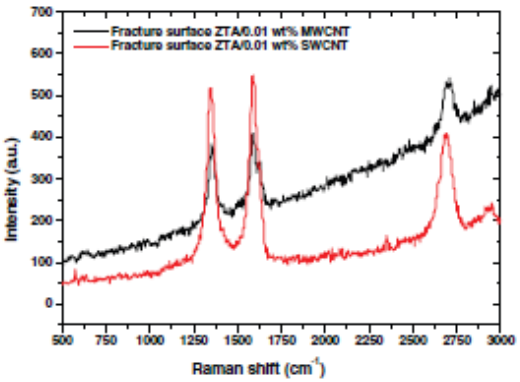


Fig. 3 – Raman spectra of ZTA/0.01 wt% MWCNT and ZTA/0.01 wt% SWCNT.

Observations at higher magnification of a segment of the crack emerging from the indentation corner and denoted as 1 in pressureless sintered (Fig. 4a–c) of pure ZTA, MWCNT and SWCNT reinforced ZTA composites, respectively, showed inter and intragranular fracture (see Fig. S3 in Supplementary material). Predominant intergranular fracture (crack deflection where the crack front interacts with a second-phase and changes its propagation path altering the fracture mode from pure mode I [31]) was clearly evident in ZTA/0.01 wt% MWCNT (circles in Fig. S3b in the Supplementary material). When fracture occurs intergranularly, the fracture energy is expected to scale approximately linearly with the grain size [32], being more tortuous for a material with larger grain size, (0.53 ± 0.25 μm for ZTA/0.01 wt% MWCNT composite vs 0.46 ± 0.21 μm for pure ZTA composite). As a result, the crack path tortuosity increases dramatically with increasing grain size and therefore, the crack roughness is slightly greater in ZTA/0.01 wt% MWCNT (see Fig. S2b in Supplementary material) composites compared to the pure ZTA (Fig. S2a in Supplementary material) and ZTA/0.01 wt% SWCNT (see Fig. S2c in Supplementary material). The crack is characterized by a small number of deviations at large angles and therefore, a very tortuous path occurs explaining the high efficiency of the deflection mechanism and therefore, an increase in fracture toughness (Fig. S3b in Supplementary material). MWCNT pull-outs were also detected on the fracture surface (see arrow marks in Fig. S2d in Supplementary material) suggesting

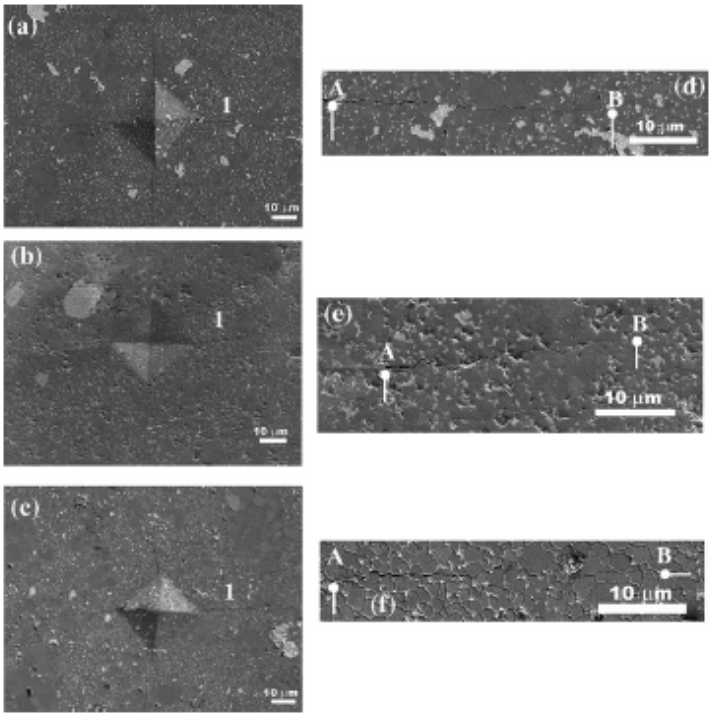


Fig. 4 – Scanning electron micrographs (SEM) of 10 N Vickers indentations in (a) Pure ZTA, (b) ZTA/0.01 wt% MWCNT, (c) ZTA/0.01 wt% SWCNT composites. (d-f) corresponds to high magnification of the cracks denoted as 1 in (a-c). A and B in d-f corresponds to the beginning and end of the crack length.

Table 2 – Mechanical properties of the experimental materials.

Sample	Sintering		Hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa $m^{1/2}$)
	Temperature (°C)	Time (h)		
Pure ZTA	1520	1	16.12 ± 0.49	3.32 ± 0.11
ZTA/0.01 wt% MWCNTs	1520	1	15.66 ± 0.87	4.68 ± 0.55
ZTA/0.01 wt% SWCNTs	1520	1	17.10 ± 0.51	3.25 ± 0.44
Pure Al_2O_3 (SM8)	1520	1	17.20 ± 1.27	3.34 ± 0.39
Al_2O_3/0.01 wt% MWCNTs	1520	1	15.49 ± 0.98	3.05 ± 0.19
Al_2O_3/0.01 wt% SWCNTs	1520	1	14.60 ± 0.68	3.73 ± 0.53

a strong bonding between CNT and Al_2O_3 matrix and significant load transfer from the matrix to carbon nanotubes during loading [33]. Considering the sintering conditions applied during the processing of composite, the outer wall of CNT comprise a graphitic wall where chemical interaction with ceramic structure is not possible, thus load transfer under stress corresponds to a physical process where morphology of CNTs is fundamental, and mainly depends on interfacial surface, roughness of CNTs surface, and diameter/length ratio. A more magnified case is illustrated in Fig. S4 in Supplementary material where simultaneously MWCNT pull-out and its debonding from the alumina matrix leaving traces ("footprints") on the fracture surface took place, supporting also, the crack deflection mechanism, which is consistent with Fig. S3b, in the Supplementary material. The white arrow marks in Fig. S4 indicate the position where the MWCNT pull-out changed in diameter along the fragment until breakage of the CNT, suggesting an effective frictional resistance between the CNT and the alumina matrix. On the other hand, the black arrows in Fig. S4 illustrate the "footprints" corresponding to exposed length of the MWCNT. Similar behavior was observed by Yamamoto et al. [34] in acid-treated MWCNT/alumina composite. Conversely, lower fracture toughness in pure ZTA (see Fig. S3a in Supplementary material) and ZTA/0.01 wt% SWCNT (Fig. S3c in Supplementary material) can be explained by the decreasing in number of crack deviations as well as deflection angles indicating that crack deflection mechanism is less effective in the toughening process [35]. In intergranular fracture the crack propagates along the grain boundary

thus consumes more fracture energy, which is favorable for the increment of fracture toughness [36]. The fraction of intragranular fracture mode dominates only when the strength of the grain boundary is close to that of the matrix grain. Therefore, strongly bonded CNT make the matrix fracture through the grains rather than intergranulary, as prevails commonly in monolithic Al_2O_3 [37].

Considering the higher aspect ratio and greater surface area in SWCNT than MWCNT it is suggested that more interfacial bonding is present. Interfacial bonding would be an important factor to take into account to increase the toughness in the composites [5]. However, too good interfacial bonding would make the ceramic too brittle [38] which could occur with higher concentration of CNT where the grain growth and congregation of alumina grains during sintering process can be greatly inhibited leading to detrimental grain boundary cohesion [20]. This appreciation can be supported with the fracture surfaces of our sintered ZTA reinforced with 10 vol % MWCNT and 10 vol % SWCNT composites illustrated in the Fig 5a and b, respectively. From these images one can find that the composites reinforced with large CNTs content affect the sintering ability leading to a poor densification (40% and 60% of theoretical density for Al_2O_3 reinforced with 10 vol % MWCNTs (Fig. 5a) and 10 vol % SWCNTs (Fig. 5b), respectively). On the other hand, for the same nanotubes content, the MWCNTs were homogeneously dispersed meanwhile agglomerates of SWCNTs were formed (arrow in Fig. 5b). Similar observations have been reported by Zhang et al. [39] in CNTs-Al_2O_3 with variable CNTs content and Zhang et al. [40] in alumina ceramics with additions of 1, 3, and 5 vol % MWCNTs. Thus, a too high CNTs content must be avoided. It has been argued that better mechanical properties could result from higher nanotube volume content and, in some cases, the use of longer nanotubes. However, these variations will create additional processing challenges inasmuch as it is very difficult to obtain a uniform dispersion of nanotubes and therefore, to obtain a dense matrix [4].

For the same single-wall and multi-wall carbon nanotubes content in the ZTA composite, the great increase in fracture toughness in MWCNTs reinforced ZTA composite indicates that fiber toughening by MWCNTs is dominant. The best reinforcement with MWCNTs can be due to a better dispersion of these inside the grains of ZTA (see Fig. S2d in Supplementary material) and to a strong bond with alumina matrix. Meanwhile, a decrease in fracture toughness is observed when the distribution of SWCNTs has been preferably at grain boundaries and might be due to the poor adhesion of CNT with this specific matrix [41] and even to an agglomeration of CNTs (Fig. S2c in Supplementary material) which could facilitate the separation from the matrix as consequence of poor load carrying when the stresses transfer to the carbon nanotubes [42]. Cha et al. [43] and Zhan et al. [5] have also reported the agglomeration state of carbon nanotubes.

With the mixing method used in this work, where oxides particles and CNTs are suspended in a solvent, and since particle size of all oxides are in the same range (50–75 nm), differences found on MWCNTs and SWCNTs dispersion at sintered composites can be explained for the different surface charge of oxides. The effect of surface charge nature of Al_2O_3, ZrO_2, TZ-3Y and MgO may induce selective covering of specific particles on CNT for ZTA composites (additionally, the difference on MWCNTs and SWCNTs diameter must be taken into account), and this phenomena does not occur for pure Al_2O_3.

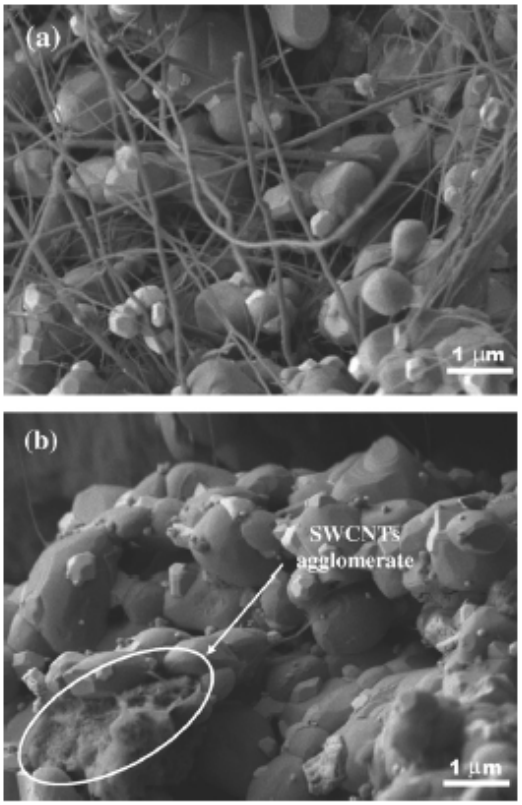


Fig. 5 – SEM of fracture surfaces of ZTA reinforced with (a) 10 vol % MWCNT (40% of theoretical density) and (b) 10 vol % SWCNT (60 % of theoretical density) sintered at 1520 °C during 1 h, showing agglomeration of SWCNT in (b).

4. Conclusion

Contradictory results are published for the use of CNTs as toughening agent. From our results we can conclude that CNTs content on values higher than 4 wt% for alumina based ceramics does not allow the sintering, for this reason, ceramics with low relative density and poor mechanical properties are obtained despite a high CNT dispersion, independently of the use of MWCNT or SWCNT. Results published by other authors with such composition only can be explained by a mechanical work made to disperse the CNTs, where degradation of CNT integrity is produced. Improvement of mechanical properties on alumina based ceramics can be obtained with CNTs content as low as 0.01 wt%. The performance of MWCNTs and SWCNTs as toughening agent of this kind of ceramic oxide composites depends on several variables like dispersion method, nature of matrix, surface charges of particles and particle size distribution as well as diameter and

length of CNTs. Thus depending on the above mentioned considerations, the best toughening agent can be different for each specific ceramic composition.

Acknowledgements

The authors would like to thank Professor Amiya K. Mukherjee (University of California) for his continuous support and fruitful discussion. The authors are grateful to Wilber Antu-nez, Karla Campos and Alfredo Nevá rez for assistance in SEM and mechanical properties and to Carlos Ornelas for TEM assistance. It is a pleasure to acknowledge the help of PhD Verónica González Peña and PhD Maria Elena Llanos Serrano from Instituto Mexicano del Petróleo for Raman spectroscopy studies.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.carbon.2010.12.042.

REFERENCES

[1] Vasylkiv O, Sakka Y, Skorokhod VV. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nanoceramics. J Am Ceram Soc 2003;86(2):299–304.
[2] Gleiter H. Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-fine Microstructures. Netherlands: Kluwer Academic; 1993.
[3] Mayo MJ. Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures. Netherlands: Kluwer Academic; 1993.
[4] Samal SS, Bal S. Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composite-a review. J Min Mater Char Eng 2008;7(4):355–70.
[5] Zhan G-D, Kuntz JD, Wam J, Mukherjee AK. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. Nat. Mater. 2003;2(1):38–42.
[6] Wang X, Tian J, Yu X, Shan Y, Liu Z, Yin Y. Effect of microstructure of the fracture behavior of micro-nano ZTA composite. Mater Chem Phys 2008;112(1):213–7.
[7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;354(6348):56–8.
[8] Sun J, Iwasa M, Nakayama T, Niihara K, Gao L, Jin X. Pressureless sintering of alumina carbon nanotubes composites in air atmosphere furnace and their mechanical properties. J Ceram Soc Jpn Supplement 2004;112(5):S403–6 [Special Issue].
[9] Hammel E, Tang X, Trampert M, Schmit T, Mauthner K, Eder A, et al. Carbon nanofibers for composite applications. Carbon 2004;42(5–6):1153–8.
[10] Peigney A, Laurent CH, Flahaut E, Rousset A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. Ceram Int 2000;26(6):677–83.
[11] Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science 1997;277(5334):1971–5.
[12] Yu M, Files BS, Arepali S, Ruoff RS. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. Phys Rev Lett 2000;84(24):5552–5.
[13] Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science 2000;287(5453):637–40.
[14] Zhu Y-F, Shi L, Liang J, Hui D, Lau K-t. Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics. Compos. Part B 2008;39(7–8):1136–41.
[15] Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Comp Sci Tech 2001;61(13):1899–912.
[16] Fan J, Zhao D, Wu M, Xu Z, Song J. Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al_2O_3 composite. J Am Ceram Soc 2006;89(2):750–3.
[17] An JW, You DH, Lim DS. Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites. Wear 2003;255(1–6):677–81.
[18] Siegel RW, Chang SK, Ash BJ, Stone J, Ajayan PM, Doremus RW, et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. Scr Mater 2001;44(8–9):2061–4.
[19] Wang X, Padture NP, Tanaka H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. Nat Mater 2004;3(8):539–44.
[20] Peigney A, Legorreta García F, Estournès C, Weibel A, Laurent C. Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites. Carbon 2010;48(7):1952–60.
[21] Duszova A, Dusza Jan, Tomasek K, Morgiel J, Blugan G, Kuebler J. Zirconia/carbon nanofiber composite. Scr Mater 2008;58(6):520–3.
[22] Padture NP. Muntifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes. Adv Mater 2009;21(17):1767–70.
[23] Kis A, Csányi G, Salvetat J-P, Lee T-N, Couteau E, Kulik AJ, et al. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. Nature 2004;3(3):153–7.
[24] Yamamoto G, Sato Y, Takahashi T, Omori M, Hashida T, Okubo A, et al. Single-walled carbon nanotube-derived novel structural material. J Mater Res 2006;21(6):1537–42.
[25] Aguilar-Elguézabal A, Antunez W, Alonso G, Paraguay F, Espinosa F, Miki-Yoshida M. Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. Diamond Rel Mater 2006;15(9):1329–35.
[26] ASTM C-1327-99. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. Annual Book of ASTM Standards, vol. 14.02, 1999.
[27] Evans AG, Charles EA. Fracture toughness determination by indentation. J Am Ceram Soc 1976;59(7–8):371–2.
[28] Sun J, Gao L, Iwasa M, Nakayama T, Niihara K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. Ceram Int 2005;31(8):1131–4.
[29] Jiang D, Mukherjee AK. Response to comment on "effect of sintering temperature on single-wall carbon nanotube toughened alumina-based nanocomposite". Scr Mater 2008;58(11):991–3.
[30] Kim SW, Chung WS, Sohn K-S, Son Ch-Y, Lee S. Improvement of wear resistance in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes. Matall Mater Trans A 2010;41(2):380–7.
[31] Gatto A. Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on ceramic matrix composite tools. J Mater Proc Tech 2006;174(1–3):67–73.
[32] Kovar D, Bennison SJ, Readey MJ. Crack stability and strength variability in alumina ceramics with rising toughness-curve behavior. Acta Mater 2000;48(2):565–78.
[33] Mo ChB, Cha SI, Kim KT, Lee KH, Hong SH. Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process. Mater Sci Eng 2005;A395(1–2):124–8.
[34] Yamamoto G, Omori M, Hashida T, Kimura H. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties. Nanotechnology 2008;19:315–708.

[35] Celli A, Tucci A, Esposito L, Palmonari C. Fractal analysis of crack in alumina-zirconia composites. J Eur Ceram Soc 2003;23(3):469–79.
[36] Teng X, Liu H. Huang Ch. Effect of Al_2O_3 particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics. Mater Sci Eng 2007;A452–A453:545–51.
[37] Ahmad I, Cao H, Chen H, Zhao H, Kennedy A, Qiu Zu Y. Carbon nanotube toughened aluminum oxide nanocomposite. J Eur Ceram Soc 2010;30(4):865–73.
[38] White AA, Best SM, Kinloch AA. Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review. Int J Appl Ceram Technol 2007;4(1):1–13.
[39] Zhang T, Kumari L, Du GH, Li WZ, Wang QW, Balani K, et al. Mechanical properties of carbon nanotube-alumina nanocomposites synthesized by chemical vapor deposition and spark plasma sintering. Compos Part A 2009;40(1):86–93.
[40] Zhang SC, Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Yadlowsky EJ. Pressureless sintering of carbon nanotube-Al_2O_3 composites. J Eur Ceram Soc 2010;30(6):1373–80.
[41] Vasilev AL, Poyato R, Padture NP. Single-wall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries. Scr Mater 2007;56(6):461–3.
[42] Ahmad K, Pan W. Hybrid nanocomposites: a new route towards tougher alumina ceramics. Comp Sci Tech 2008;68(6):1321–7.
[43] Cha SI, Kim KT, Mo CB, Hong SH. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process. Scr Mater 2005;53(7):793–7.

ELABORACIÓN DE MEMBRANAS METÁLICAS POROSAS PARA PROCESOS DE MICROFILTRACIÓN

J. Ollo y J. Echeberria

CEIT y Tecnun (Universidad de Navarra), Manuel de Lardizábal 15, 20018 San Sebastián, e-mail: jollo@ceit.es; jjecheberria@ceit.es

RESUMEN

Se han desarrollado membranas porosas metálicas tubulares de acero inoxidable 316L mediante procesos de consolidación de polvos. Las membranas constan de un soporte poroso, obtenido mediante sinterización de polvo suelto o Compactación Isostática en Frío (CIP) y posterior tratamiento de sinterización, sobre el que se le aplica un recubrimiento interno, llamado "capa activa" mediante la técnica de Dip-Coating. Para la aplicación de la capa activa se prepararon distintas suspensiones de polvo metálico, estudiándose la influencia de su granulometría del polvo, su concentración y agentes aglutinantes/dispersantes en su espesor y porosidad (diámetro medio de poro, fracción en volumen, medidos mediante porosimetría de mercurio). Se ha observado que para el soporte la combinación de la morfología del polvo, el método de conformado y la temperatura de sinterización determinan el % de porosidad (30-50%), mientras que la granulometría del polvo condiciona su tamaño (10-15 μm). El diámetro medio de poro y el % de porosidad de la capa activa, que dependen básicamente del tamaño de partícula del polvo y de la temperatura de sinterización respectivamente, es de 1 μm y del 40%. Por otro lado, el espesor de la capa activa (20-100 micras) se puede controlar mediante el ajuste del contenido en sólidos y viscosidad de la suspensión.

ABSTRACT

Tubular porous metallic membranes based on 316L stainless steel have been successfully fabricated by powder consolidation processing. The membranes consist of a porous support, elaborated by free powder sintering or by Cold Isostatic Pressing (CIP) followed by sintering, with an inner coating called "active layer" applied by Dip-Coating. Different metallic powder suspensions were prepared for the application of this active layer, analysing the influence of the powder particle size, solids content, and the use of different binder/dispersant on its thickness and the porosity (mean pore diameter and pore volume fraction, measured by mercury porosimetry). The pore volume fraction of the support (30-50 %) depends on the powder morphology, the forming process and the sintering temperature, whereas the mean pore diameter (10-15 μm) is mainly determined by the powder particle size. The mean pore diameter and pore volume fraction of the active layer, which basically depend on the particle size and sintering temperature respectively, is 1 μm and 40 %. On the other hand, the active layer thickness (20-100 μm) can be controlled by the adjustment of the solid content and the viscosity of the suspension.

Palabras clave (Key words): porosity, sintering, active layer, dip-coating

1. INTRODUCCION

Una membrana semipermeable es una lámina fina de material capaz de separar sustancias de un fluido (líquido o gas) en función de sus propiedades físicas y químicas cuando se aplica presión a través de la misma (1). De este modo, el filtrado se controla mediante el tamaño y la distribución de porosidad de la membrana. Por lo tanto, se puede hablar de microfiltración, cuando el tamaño de la porosidad es de 0.1-20 μm (1,3). En cuanto a la distribución de la porosidad en la membrana, éstas se clasifican en simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas ofrecen las mismas propiedades en el lado del permeado y del líquido a filtrar, mientras que las asimétricas presentan una película muy fina de porosidad controlada, llamada capa activa, depositada

sobre un soporte más espeso y con mayor porosidad que le confiere la resistencia mecánica a la membrana. La capa activa estará en contacto con el líquido a filtrar.

Es importante tener en cuenta que la porosidad y la naturaleza del material empleado en la fabricación de la membrana influyen en su resistencia mecánica, rigidez, resistencia a la degradación térmica y química. De este modo las membranas se pueden dividir en orgánicas o poliméricas e inorgánicas, en función de los materiales que las conforman. Dentro de esta última familia se puede hablar de membranas cerámicas y membranas metálicas, éstas últimas constituidas generalmente por aceros inoxidables (3-5) o aleaciones de titanio (6). En el caso de las membranas poliméricas, su vida está limitada básicamente por la temperatura que se puede alcanzar en la limpieza. Por el contrario las membranas inorgánicas presentan la ventaja de soportar bien el calor, y pueden ser limpiados elevando su temperatura de funcionamiento para facilitar la eliminación de los compuestos que las taponan. Además las membranas metálicas presentan algunas ventajas con respecto a las cerámicas con son: fáciles de conformar, mecanizar, soldar y sellar; y presentan la ventaja de poder ser calentados para su limpieza por inducción o corriente eléctrica, sin necesidad de instalar calefactores en los equipos de filtración.

La fabricación de las membranas metálicas asimétricas mediante procesos de P/M han recibido gran interés en los últimos años (3-6), fabricándose siguiendo rutas similares a las de los filtros metálicos convencionales. El soporte y la capa activa se fabrican en etapas progresivas generalmente a partir del mismo material. Por un lado, el soporte se fabrica mediante compactación uniaxial cuando la geometría es planar (filtración transversal) y mediante compactación isostática en frío (CIP) para geometrías tubulares (filtración tangencial). La capa activa se puede depositar mediante procesos de inmersión en suspensiones coloidales, como es el dip-coating, o por procesos de proyección, como es la proyección en vía húmeda. Finalmente la capa activa y el soporte se unen por difusión durante el tratamiento de sinterización a elevadas temperaturas en atmósfera reductora.

Este trabajo se centra en el desarrollo de membranas metálicas asimétricas de acero inoxidable 316L dentro del rango de la microfiltración. Se produjeron soportes porosos tubulares tanto mediante CIP como mediante sinterización de polvo suelto. Se estudió la influencia de la morfología (esférica e irregular) y granulometría (20-45 y 45-90 μm) del polvo en la porosidad (tamaño y % de porosidad) y contracción del soporte tras la sinterización. La capa activa se aplicó en el interior de los tubos mediante Dip-Coating, para lo cual se prepararon suspensiones coloidales de polvo metálico, añadiéndose ligantes temporales y dispersantes para estabilizar las suspensiones. Se analizó la influencia de la concentración de sólidos de la suspensión, los parámetros del Dip-Coating, velocidad de inmersión y extracción y el tiempo, así como la temperatura de sinterización en el espesor y porosidad de la capa activa.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima

El material utilizado, tanto para soporte como capa activa, fue un polvo prealeado de acero inoxidable 316L HD. La selección de este polvo se realizó debido a su elevada resistencia a la corrosión, así como a sus propiedades físicas. Para la fabricación de los sustratos se adquirió este polvo de dos fabricantes diferentes: Hogänäs y Osprey Powders. El polvo de Hogänäs es un acero inoxidable atomizado en agua, por lo que presenta una morfología irregular, mientras que el polvo de Osprey está atomizado en gas y su morfología es esférica. En los dos casos se utilizó polvo de dos granulometrías diferentes: una fracción que oscila entre las 20-45 micras, y otra entre 45-90 micras.

Para la preparación de las capas activas el polvo utilizado fue un acero inoxidable 316L de Osprey, con una granulometría inferior a las 5 micras (tamaño medio=3.5 micras). Para obtener suspensiones estables de este polvo se utilizó un ligante temporal, KM2000 (Zschimmer & Schwarz), compuesto por un copolímero de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo. El disolvente utilizado en la preparación de las suspensiones fue agua desionizada.

2.2 Fabricación de las membranas

El proceso de fabricación se llevó a cabo en dos partes. En primer lugar se fabricó el sustrato mediante dos rutas diferentes, polvo suelto y CIP. A continuación se aplicó la capa activa mediante una única ruta utilizando la técnica de dip-coating. En la figura 1 se muestran las etapas de fabricación de los sustratos y las capas activas.

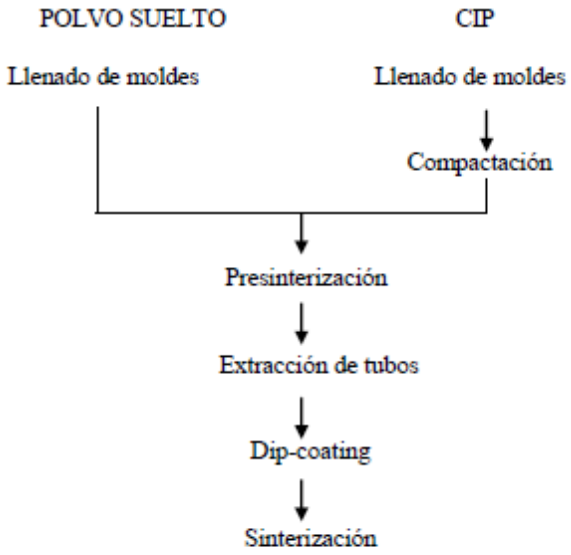


Figura 1. Diferentes etapas durante la fabricación de membranas metálicas mediante sinterización de polvo suelto y CIP.

Mediante polvo suelto el polvo se acomoda en un molde de Al2O3 compuesto por un mandrino y un tubo que definen el diámetro interior y exterior del sustrato respectivamente. Mediante la técnica de CIP, el molde utilizado consta de un mandrino de acero y una bolsa exterior de poliuretano, la cual permite una buena compactación del material. La presión utilizada fue de 150 y 200MPa.

Se utilizaron moldes de 2 geometrías diferentes, si bien el diámetro exterior en los dos casos es el mismo: 9.5mm. Mediante el primero se obtuvieron sustratos de pared delgada (1.6mm) y mediante el segundo sustratos de pared gruesa (2.4mm). En la tabla 1 se pueden observar las dimensiones y el área de filtración correspondiente a los dos moldes utilizados.

Tabla 1. Dimensiones de las diferentes geometrías de molde utilizadas en la fabricación de los sustratos porosos.

geometría	Φinterior (mm)	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Área de filtración (cm2)
Pared delgada	6.3	1.6	100	0.20
Pared gruesa	4.8	2.4	100	0.15

El tratamiento de presinterización se realizó en un horno Jones vacuum con elementos calefactores de W, en una atmósfera reductora de H_2 y a una temperatura de 1075ºC durante 1 hora. La velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizada fue de 20ºC/min. Durante el ciclo de calentamiento se realizaron 3 purgas a 710, 960 y 1075ºC, con el objetivo de renovar la atmósfera reductora en el interior de la cámara, y de este modo evitar la oxidación de los sustratos.

Una vez obtenidos los sustratos se procedió a la aplicación de la capa activa en su interior. Se prepararon tres suspensiones con diferentes concentraciones en sólidos, como se puede observar en la tabla 2. También se utilizó un ligante temporal para aportar estabilidad a la suspensión. La aplicación de las capas se llevó a cabo mediante la técnica de dip-coating. Consiste en sumergir el sustrato a una velocidad y tiempo controlados en una suspensión que contiene el polvo que se quiere depositar. La inmersión y la extracción del sustrato se realizó a 3 velocidades diferentes: 20, 40 y 55 mm/min. También se utilizaron dos tiempos diferentes de mantenimiento del sustrato en la suspensión: 5 y 15 segundos.

Tabla 2. Composición en peso de las 3 suspensiones utilizadas para la aplicación de la capa activa.

suspensión	316L	H_2O	KM 2000
1	23	9	1
1/2	11.5	9	1
1/4	5.75	9	1

El conjunto soporte + capa activa se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se volvió a aplicar un tratamiento de sinterización a la membrana a dos temperaturas diferentes: 1000ºC y 1100ºC. Este tratamiento consta de una primera etapa de debinding (eliminación del ligante temporal) llevada a cabo a 350ºC (J.P. Selecta) en atmosfera de aire (2ºC/min) durante 2 horas, y una segunda etapa de sinterización (horno Jones) hasta las temperaturas indicadas anteriormente durante 1 hora en una atmósfera de H_2 (10ºC/min).

2.3 Caracterización

La caracterización microestructural tanto del sustrato como de las capas aplicadas se realizó en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30CP. De este modo se observó la morfología y granulometría de la materia prima y del sustrato poroso. También se determinó el espesor de las capas activas estudiándose la influencia de la composición de la suspensión, los parámetros de dip-coating y la temperatura de sinterización. Para ello se prepararon probetas engastadas en vacío y pulidas hasta 1 micra.

Se obtuvieron valores de densidad aparente, % de porosidad y diámetro de poro del sustrato y de las capas activas depositadas utilizando un porosímetro de mercurio Autopore IV9500 (Micromeritics).

También se determinó la resistencia mecánica que presentaban los diferentes sustratos fabricados mediante ensayos de flexión en tres puntos. Para ello se utilizó un equipo Instron 4505 .Se analizóla influencia de la morfología y tamaño de partícula del acero inoxidable 316L utilizado en su fabricación, así como el grosor de la pared del sustrato fabricado. Se compararon los valores obtenidos con los de una membrana comercial. Para realizar este ensayo a los sustratos metálicos, se aplicó una célula de carga de 10 kN, a una velocidad de 0,5 mm/min. Las probetas de 20mm se cortaron de los propios sustratos tubulares fabricados.

3. RESULTADOS

3.1 Sustratos porosos

3.1.1 Sustratos porosos obtenidos mediante sinterización de polvo suelto

Se calculó la densidad de llenado en los moldes de los dos tipos de aceros utilizados en la fabricación de los sustratos. Como se puede observar en la tabla 3, para una misma granulometría la densidad de llenado es mayor en el caso del polvo esférico (Osprey), ya que como era de esperar las partículas esféricas acomodan mejor en el molde. Por otro lado, la influencia del tamaño de partícula en la densidad es distinta dependiendo de su morfología: mientras que con el polvo esférico la densidad es mayor para el polvo más grueso, en el caso del polvo irregular esta tendencia es la opuesta, es decir, la densidad de llenado es mayor para el polvo más fino.

Tabla 3.Valores de densidad de llenado y valores de densidad, porosidad y diámetro de poro de los diferentes sustratos fabricados mediante polvo suelto tras la presinterización.

Granulometría	Morfología	ρ llenado (%)	Densidad (%) 1075ºC	Porosidad abierta (%) 1075ºC	Diámetro poro (µm) 1075ºC
20-45	Esférico	59.4	60.9	38.5	10.5
	Irregular	45.1	49.7	47.2	10.9
45-90	Esférico	61.9	66.4	34.2	15.8
	Irregular	40.3	43.3	53.9	16.8

Por otro lado, si se comparan los valores de densidad y porosidad de los soportes tras el tratamiento térmico de presinterización, se observa que mientras que en los polvos esféricos la densidad apenas varía en el tratamiento de presinterización, en los polvos irregulares, debido a su densidad de llenado tan pobre, hay un aumento importante de la densidad. Esto significa que durante este tratamiento térmico se produce la contracción del sustrato. A la vista de estos resultados, dado que la densidad aparente es tan baja, para las pruebas de la aplicación de la capa activa sobre los sustratos porosos se decidió eliminar el polvo irregular de granulometría gruesa 45-90 micras.

En lo relativo a la porosidad, como se puede observar en la figura 2, el tamaño de los poros depende principalmente de la granulometría. Este es menor cuanto menor es la granulometría. El efecto de la morfología del polvo es menos claro ya que también depende de la densidad de llenado. Los valores de tamaño de poro más fino se consiguen con un polvo irregular de menor tamaño de partícula, mientras que el tamaño de poro mayor corresponde también al polvo de morfología irregular con el mayor tamaño de partícula.

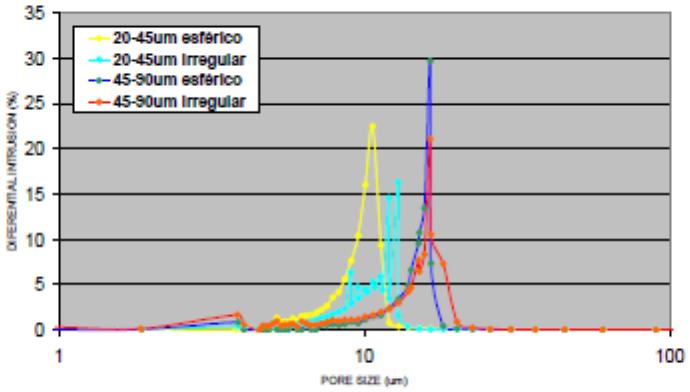


Figura 2. Distribución de tamaños de poros para los distintos sustratos tubulares fabricados mediante polvo suelto

En la figura 3 se puede observar la microestructura de los diferentes soportes sinterizados a 1075ºC mediante la técnica de polvo suelto. A excepción del tamaño de partícula y el tamaño de los poros, no hay diferencias microestructurales entre los soportes preparados con polvo grueso (45-90 micras) o con polvo fino (20-45 micras). Sí se observan grandes diferencias entre la morfología de las partículas y los poros de los soportes preparados a partir de polvo esférico o polvo irregular. Además, se puede distinguir la mayor porosidad de los soportes con polvo irregular. En cualquier caso a la temperatura de presinterización (1075ºC), aunque todavía se observan algunas partículas con su forma original, ya se observa la formación de los cuellos entre las partículas indicando que los primeros estadios de la sinterización ya se han producido.

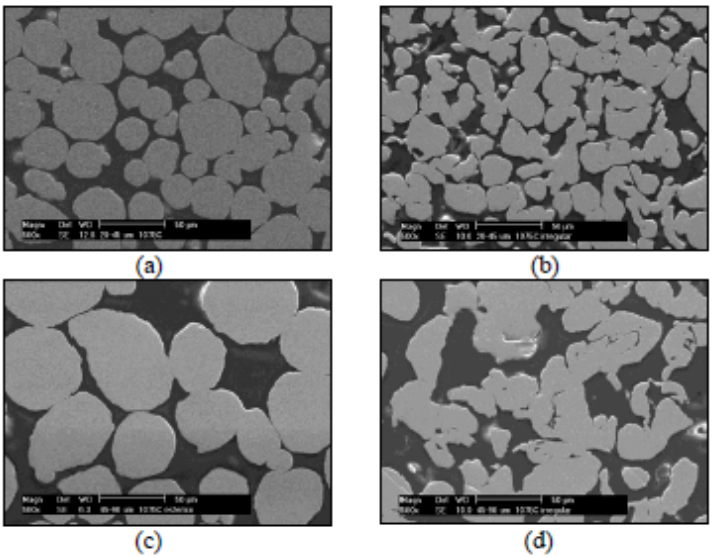


Figura 3. Micrografías de los sustratos metálicos. (a) 20-45 esférico; (b) 20-45 irregular; (c) 45-90 esférico; (d) 45-90 irregular.

3.1.2 Sustratos porosos obtenidos mediante CIP

Dada la imposibilidad de la compactación de polvos esféricos, mediante CIP solamente se procedió a la compactación de polvo irregular de las dos granulometrías seleccionadas: 20-45 y 45-90 micras.
Como puede observarse en la tabla 4, la densidad en verde de los sustratos fabricados con polvo fino son mayores que los fabricados con polvo grueso. Tras la presinterización, los valores de densidad no varían con respecto a los obtenidos en los sustratos en verde. Comparando los valores de densidad obtenidos mediante CIP con los obtenidos mediante polvo suelto, se observa que mediante CIP estos valores son mayores. También se observa que el diámetro de poro de los sustratos fabricados mediante CIP es mucho menor que los fabricados mediante polvo suelto. Esta disminución en el diámetro de poro y aumento de la densidad con respecto a la de los sustratos fabricados mediante polvo suelto se debe a la compactación del material antes de la preinterización.

Por otro lado, la presión de compactación utilizada también influye en los valores de densidad y diámetro de poro del sustrato. Al compactar el polvo a mayor presión los valores de densidad son mayores y disminuye el diámetro de poro del sustrato (Figura 3) .

Tabla 4. Valores de densidad en verde y valores de densidad, porosidad y diámetro de poro de los diferentes sustratos fabricados mediante CIP tras la presinterización.

Sustrato	Presión de compactación (Mpa)	Densidad en verde (%)	Densidad (%) 1075ºC	Porosidad abierta (%)1075ºC	Diámetro poro (µm)1075ºC
20-45 Irregular	150	67.0	65.4	29.9	4.2
	200	69.1	68.0	29.2	3.8
45-90 irregular	200	65.2	64.4	28.6	6.7

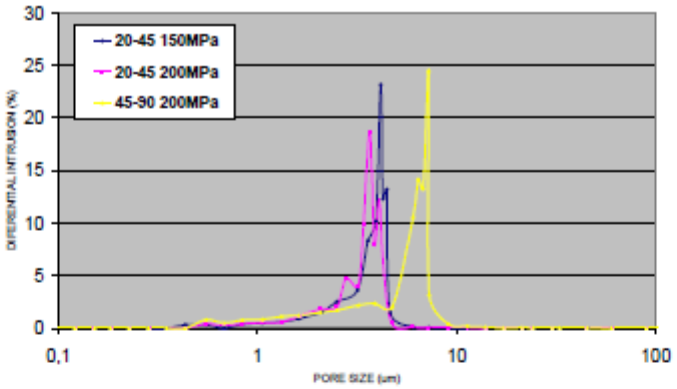


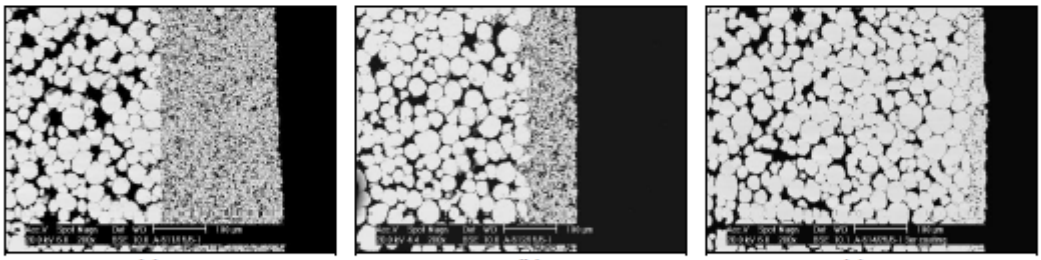
Figura 3. Distribución de tamaños de poros para los distintos sustratos tubulares fabricados mediante CIP.

3.2. Capas activas

Se estudió la influencia de la composición de las suspensiones, de los parámetros de dip-coating y la temperatura de sinterización en el espesor y porosidad de la capa activa. Para ello, se utilizaron el microscopio electrónico de barrido y el porosímetro de mercurio.

3.2.1. Influencia de la composición de las suspensiones

Se estudió la influencia de la concentración de sólidos de la suspensión en el espesor de las capas activas. Al disminuir la concentración de polvo disminuye el espesor de la capa activa, como se puede observar en la figura 4. Con una suspensión 1/1 el espesor alcanza las 200 micras. Al disminuir esta concentración hasta 1/4, el espesor llega a reducirse hasta las 20 micras.



(a) (b) (c)

Figura 4. Micrografías de las membranas metálicas. (a)concentración 1/1; (b)concentración 1/2; (c)concentración 1/4

3.2.2. Influencia de los parámetros de dip-coating

Se estudió el efecto de la velocidad y el tiempo de mantenimiento de dip-coating en el espesor de las capas aplicadas. Se utilizó una suspensión 1/2, y dos velocidades diferentes de inmersión y extracción: 20mm/min y 55 mm/min (t=5 segundos). También se utilizaron dos tiempos de mantennimiento: 15 y 25 segundos (v=20mm/min). Como se puede observar en las micrografías de la figura 5, el espesor de las capas activas se mantiene constante (en torno a las 80 micras) al aumentar tanto la velocidad de inmersión y extracción del soporte en la suspensión, como al aumentar el tiempo de mantenimiento.

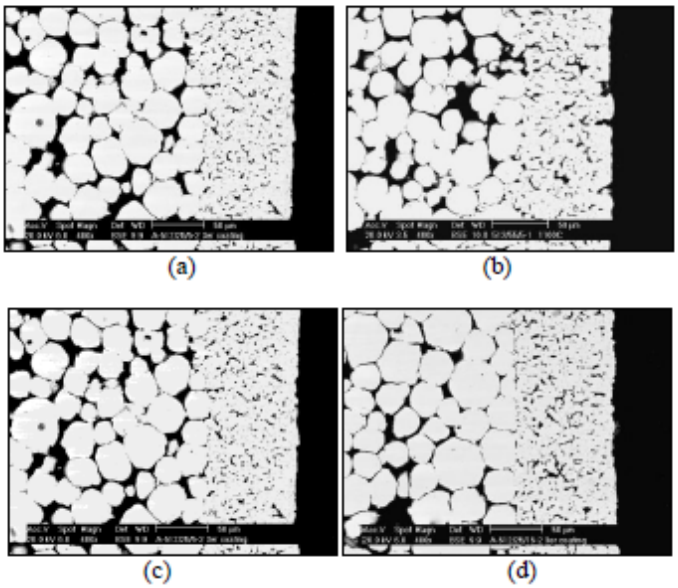


Figura 5. Micrografías de las membranas metálicas. (a)v=20mm/min;(b) v=55mm/min; (c) t=5s; (d)t=15s.

3.2.3. Influencia de la temperatura de sinterización

Por último, se estudió el efecto de la temperatura de sinterización mediante microscopía electrónica de barrido y porosimetría de mercurio. Al aumentar la temperatura de sinterización, se produce la densificación del polvo de la capa activa. Como se puede observar en la figura 6, a 1000ºC la porosidad de la capa activa es mayor que a 1100ºC. El aumento en la temperatura de sinterización también influye en el diámetro de poro de la capa activa. Como se observa en la Figura 7, al aumentar la temperatura de sinterización se da un crecimiento de poro.

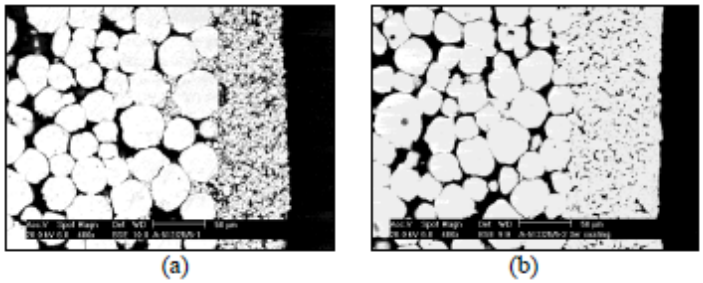


Figura 6. Micrografías de las membranas metálicas sinterizadas a diferentes temperaturas.
(a) 1000ºC (b) 1100ºC

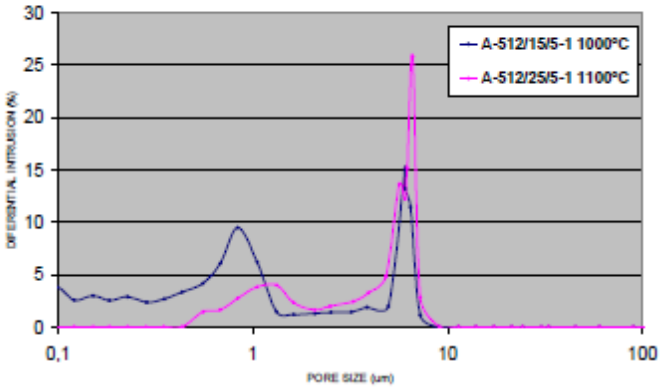


Figura 7. Distribución de tamaños de poros y porosidad de membranas metálicas para dos temperaturas de sinterización diferentes.

3.3 Resistencia mecánica

Como se puede observar en la tabla 5, la resistencia a la flexión de los sustratos porosos metálicos depende del tamaño de partícula del polvo, de su morfología y del espesor de pared del sustrato. En la mayoría de los casos la variación de la resistencia a la flexión está relacionada con variación de la densidad conseguida tras la presinterización y el tamaño de los poros.

La resistencia a la flexión de sustratos producidos a partir de polvos con mayor tamaño de partícula y por lo tanto con poros más grandes (~15 micras), es menor, para la misma densidad aparente, que la de sustratos con poros más pequeños (~10 micras).En cuanto a la morfología del polvo, los polvos irregulares producen sustratos menos resistentes, debido a su menor densidad de llenado.En general los tubos de pared más gruesa poseen resistencias a la flexión más elevadas.

Se compararon los valores de resistencia a la flexión de los sustratos fabricados con la resistencia a la flexión de una membrana cerámica comercial Orelis. En todos los casos, excepto en los sustratos fabricados con polvo irregular y una granulometría de 45-90 micras, se obtuvo una resistencia mecánica superior a la de la membrana cerámica comercial.

Tabla 5. Resistencia a la flexión de sustratos tubulares metálicos.

Granulometría	Morfología	Grosor pared	Resistencia a la flexión (MPa)
20-45	Esférica	Gruesa	110
		Delgada	67
	Irregular	Gruesa	64
		Delgada	39
45-80	Esférica	Gruesa	48
		Delgada	27
	Irregular	Gruesa	16
		Delgada	7
Membrana cerámica comercial ORELIS		Delgada	18

CONCLUSIONES

Se obtuvieron valores diferentes de densidad de los sustratos fabricados mediante polvo suelto y mediante CIP, siendo más elevadas las obtenidas mediante CIP. Tras los ensayos de porosimetría se observa que el diámetro de poro del sustrato viene definido básicamente por la granulometría del polvo, mientras el % de porosidad lo definen tanto la morfología y granulometría del polvo, como la temperatura de sinterización que se les ha aplicado.

Mediante la utilización del ligante temporal KM2000 se han obtenido suspensiones estables con las que realizar el dip-coating. En las condiciones en las que hemos trabajado, el espesor de la capa activa parece ser independiente de la velocidad de inmersión y extracción, y del tiempo de mantenimiento del sustrato en la suspensión. En cambio, depende de la concentración de sólidos de la suspensión. Al igual que en el sustrato, el diámetro de poro de la capa activa depende de la granulometría del polvo en suspensión, y su porosidad dependerá de la granulometría y temperatura de sinterización.

REFERENCIAS

1.- S. Ripperger, J. Altmann. "Crossflow microfiltration – state of the art". Separation and Purification Technology, 26, 2002, 19-31.
2.- B. Nicolaisen, "Developments in membrane technology for water treatment", Desalinisation, 153, 2002, 355-360.
3.- P. Neumann R. Röhling, A, Kohsto and A. Semrau. "Metallic Membranes" Filtration and Separation, 1998, 40-42
4.- Z. Li, D. Stocker. "Metallic Membranes" Business Briefing: CPI technology, 2003, 1-3
5.- J. Choi, I. Ahn, Y. Bak, S. Bae, S. Ha, H. Jang. "Preparation of high porous filter element for fail-safety function. Powder Technology, 140, 2004, 98-105
6.- I. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada. "Mehanical porperties of porous titanium compacts prepared by powder sintering" Scripta Materialia, 49, 2003, 1197-1202.

MEMBRANE AUTOPSY IN PAPER INDUSTRY WATER RECYCLING: AN EFFICIENT TOOL FOR OPTIMISING FILTRATION AND CLEANING STRATEGIES

E. Meabe[1], R. Gutiérrez[1], J. Ollo[2], R. Ordóñez[3], J. Lopetegui[1], J. Etxeberria[2], L. Sancho[2], D. Hermosilla[3], A. Blanco[3]

[1] Likuid Nanotek, Edif. Zentek, Avda. Pasai San Pedro 19, 20017 San Sebastián (Spain) (e-mail: *emeabe@likuidnanotek.com*)
[2] CEIT. Paseo Manuel de Lardizabal, 15. 20018 San Sebastián (Spain)
[3] Department of Chemical Engineering, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid (Spain)

ABSTRACT

The fresh water consumption of a paper mill can be significantly reduced through the application of membrane filtration technology for the recycling of wastewater. The aim of this experimental study was to evaluate and improve the performance of the membrane filtration for the recycling of the clear filtrate generated in the paper industry. A complete autopsy of the organic membranes used in a paper mill for this purpose was accomplished. The main objectives were to analyse the fouling mechanisms and to optimise the chemical cleaning protocol. The autopsy gave evidence of the degradation of the organic membranes and inorganic fouling by silicates was detected. Finally, taking into account the previous results, some improvements for the filtration process were proposed and performance of Likuid ceramic membranes was studied. A preliminary economic evaluation was conducted, concluding that filtration with highly hydrophilic ceramic membranes may be an interesting option as an efficient and robust system for this application.

KEYWORDS

Paper Industry, Cleaning, Autopsy, Ceramic Membrane

1. Introduction

Pulp and paper industry has been traditionally considered a large water consumer. Nowadays, this industrial sector is making a great effort to be more environmentally friendly, reducing water consumption and accomplishing a more stringent regulation day after day in order to give response to competitive markets. For example, water consumption has been reduced from about 100m^3/Tn of paper 20 years ago to actual 3-30 m^3/Tn. This water consumption depends on many factors, such as the type of raw material processed, the final product quality, and the technology implemented in the manufacturing process [1,2,3]. Typical fresh water consumptions in actual paper mills are estimated in 3-10 m^3/Tn for paper board production, 5-15 m^3/Tn for newsprint paper, 15-20 m^3/Tn for tissue paper, and >20 m^3/Tn for printing paper [4]. Reduction of water inputs is mainly performed through the partial or total closure of water circuits, which allow to reduce fresh water consumption and wastewater generation. Moreover, it enables the recycling of chemicals and it reduces losses of

fibers and other raw materials. Nevertheless, recycling requires effective internal water purification because when freshwater consumption is reduced, the mill's water circuit becomes enriched in dissolved and colloidal compounds, affecting the process performance and the quality of the final paper product. In this context, there is an increased interest on membrane filtration in the pulp and paper industry, as this separation process offers high level of purification with a low footprint and it is competitive with other technologies such as evaporation in terms of energy consumption. Membrane technology can be used for recycling chemicals and raw materials, treating effluents, concentrate and fractionate spent liquor, recycling white water and its filtrates [5,6,7] or as a 'kidney' technology to eliminate contaminants from the water circulation systems [8].

Fouling is still one of the most critical problems in membrane filtration processes. Operation and maintenance costs are highly influenced by fouling phenomena, as it deteriorates membrane performance and ultimately shortens membrane lifetime. Membrane autopsy is a destructive analysis which enables to identify precisely the origin of poor performance, and thus to optimise the process in terms of appropriate chemical cleanings [9], adequate operational conditions and best suited membrane type for the specific process under study.

This experimental study was focussed on the optimization of the filtration process of a paper mill clear filtrate with the final purpose of recycling the generated permeate in the showers of the paper machine. The main objectives of this research initiative were: (1) to analyse the fouling mechanisms through membrane autopsy and (2) to optimize the filtration and chemical cleaning strategies. Furthermore, the application of Likuid-CBR® highly hydrophilic ceramic membranes was experimentally studied as it would allow to deal with some of the deficiencies detected when using organic membranes. Finally, a preliminary economic evaluation was conducted in order to analyse the economic feasibility of this technology.

2. Materials and methods

2.1 Feed water characterisation

Clear filtrate (accepted water flowing out from the disk filters located in the machine circuit) was obtained during the manufacturing of 100% recycled light weight coated paper in a paper mill. The characterization of this clear filtrate is shown in Table 1. It is characterised by a high content of cellulose fibres of 0.1-3.6 mm length.

Table 1. Characterisation of the clear filtrate.

Parameter	Units	Value
pH	-	7.7
Turbidity	NTU	362
Total suspended solids (TSS)	mg/L	280
Total COD	mg/L	1137
Soluble COD	mg/L	998
Hardness	mg$CaCO_3$/L	135
Sulphates	mg/L	96
Chlorides	mg/L	80
Silica (as SiO_2)	mg/L	79

2.2 Membrane autopsy

Membrane autopsy is the only reliable method for detecting specific membrane fouling compounds and for analysing the state of the membrane. Different deposits affect the filtration performance in different ways, so the cleaning strategies will depend on the type of deposit, such as organic fouling, inorganic scaling or colloidal deposition. Standard autopsy protocol involves the dissection of a fouled membrane element. The analysis starts with macroscopic exploration of the membrane surface in order to detect any kind of deterioration of the active layer. SEM–EDS microscopic analysis is generally performed to characterise the microstructures and the membrane surface morphology, and to identify the surface contaminant by its chemical elemental composition. Additional essays like porosimetry or mechanical tests to evaluate the membrane's mechanical strength, can provide valuable information about the origin of poor filtration performance. All these techniques were applied to flat-sheet polymeric membranes used to recycle the clear filtrate.

In addition, bench scale filtration systems were used to both determine the clean water permeability (CWP) of the studied membranes and to evaluate the efficiency of different cleaning agents. After chemical cleaning, membranes were microscopically analysed to determine to which extent the foulants were removed. Cleaning tests were run with commercial membrane cleaning solutions, using DIVOS 110 and DIVOS 35 (Diversey) for alkaline and acid cleaning, respectively. The flux of deionised water was measured before and after each cleaning stage in order to quantify the effect of every cleaning protocol.

2.3 Membrane filtration

Filtration performance of organic flat sheet membranes was studied in a dead-end filtration cell where transmembrane pressure (TMP) was created by attaching a gas pressure line. For tubular ceramic membranes, experimental tests were performed in a small scale pilot plant operating in cross-flow filtration mode. The highly hydrophilic TiO_2/Al_2O_3 MF/UF Likuid-CBR® membranes used in this study have 19 tubular channels. 500 kD (MF) and 300 kD (UF) cut-off membranes were tested. The implemented experimental device allowed to perform the following operations: (1) the measurement of CWP of both new and fouled ceramic membranes, (2) the chemical cleaning of the fouled membranes and (3) filtration tests using any type of water, wastewater or industrial stream. This membrane filtration equipment consisted on a membrane module where different tubular ceramic membranes could be installed, and a centrifugal pump regulated with a frequency converter providing the cross-flow velocity (cfv) and the pressure. TMP was regulated with a valve at the retentate line. Inlet and outlet pressures, temperature and recirculation flow were monitored.

Filtration tests of the clear filtrate were carried out both in recirculation and concentration modes, applying TMP of 1 bar and cfv of 2 m/s. The concentration test consisted on filtering the clear filtrate generated in the paper mill (TSS=280 mg/L), and concentrating it with a VRF (Volume Reduction Factor) of 4. The recirculation test was made directly with concentrated clear filtrate (TSS=1150 mg/L), returning the permeate to the feed tank. The concentrated clear filtrate was obtained from the organic membrane system already installed in the paper mill. Finally, when the

filtration was proven to be stable in the tested conditions the influence of pressure and cross-flow velocity was studied.

3. Results and Discussion

3.1. Autopsy of organic membranes

As shown in Figure 1, an important flux recovery was observed, providing evidence for both organic and inorganic nature fouling. Cleaning tests run with different fragments of the membrane showed uneven results, denoting heterogeneous membrane structure and/or fouling distribution. On the other hand, an unusual high CWP was obtained after the cleanings, compared to non-used membrane typical figures. This points out to some kind of membrane deterioration.

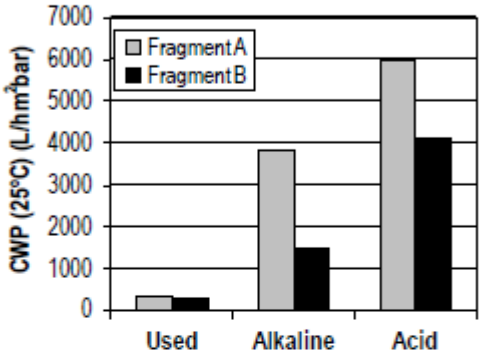


Figure 1. Clean water permeability before and after the chemical cleaning

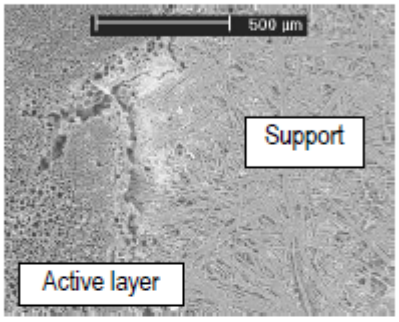


Figure 2. SEM image of the used membrane surface

Microscopic analysis of the membrane surface confirmed these findings. The main deficiency observed was the deterioration of the active layer. SEM images revealed that the active layer was completely degraded in some areas, presenting cracks and big holes, where the support structure could be easily observed (Figure 2). Furthermore, although the non-used membrane presented a homogeneous structure with uniform pore size, important irregularities and heterogeneous pore size were observed in different areas of the used membrane. Deterioration of the active layer could be attributed to the abrasive effect of cellulose fibres found in the water, the continuous high temperature of the feed water (>40ºC) or the frequent chemical cleanings required. This could lead to a high wear of the membranes and shorten their operational lifetime. The degradation of the active layer may cause important operational problems, as even though the chemical cleaning protocol is optimised, the damaged active layer may be the origin of the immediate clogging and drastic flux loss in the system. In fact, a membrane without active layer shows very high CWP, but when the wastewater is filtered, it may suffer fast clogging due to the presence of colloidal matter.

In addition, inorganic whitish precipitates (mainly silica and $CaCO_3$) were detected. EDS analysis revealed the presence of Al/Si/Ca (Figure 3). After the alkaline and acid washing, the amount of inorganic deposits decreased considerably. Calcium carbonate was totally removed, as it is known to be easily dissolved with any strong acid solution. However, isolated inorganic particles (Si/Al) were still observed.

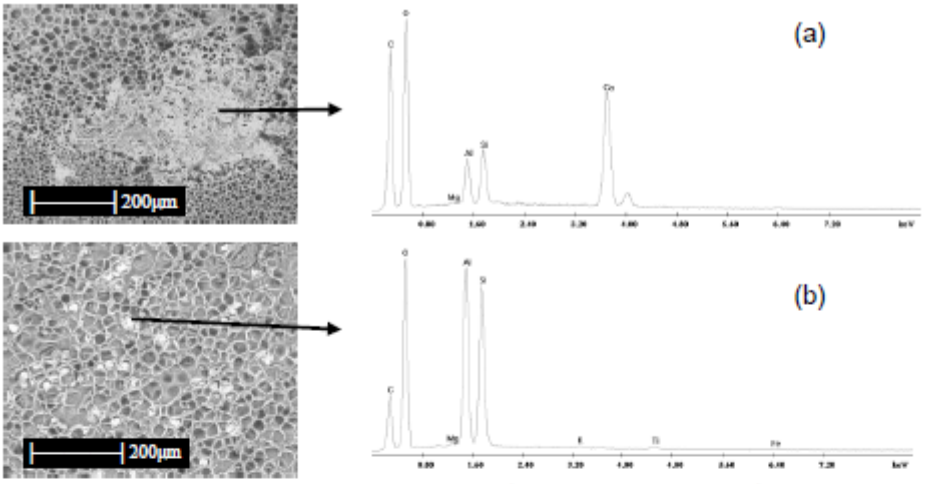


Figure 3. Examples of SEM-EDS analysis of the inorganic deposits, (a) before and (b) after the chemical cleaning.

Silica is considered to be a problematic substance in membrane applications as it is difficult to remove by cleaning [9], and it is usually associated with aluminium. The solubility of silica is strongly dependant on pH and temperature. An alkaline cleaning with a strong detergent and a chelating agent under severe pH and temperature conditions is recommended. Anyway, the limitations of the membrane have to be considered when applying aggressive cleaning conditions. In fact, the properties of the organic membrane under study restricted the application of harsh cleaning protocols. This limitation of chemical cleaning conditions, together with the important deterioration of the membrane observed, were the drivers that motivated the alternative use of ceramic membranes for this application.

3.2. Performance of ceramic membranes

Inorganic membranes show certain advantages when compared with organic ones, as higher resistance to extreme pH values and longer lifetime. Considering the deficiencies detected in the autopsies of organic membranes, the pilot study described above for testing the performance of Likuid ceramic membranes was developed.

The evolution of flux along the performed concentration and recirculation tests using 500 kD ceramic membranes are shown in Figure 4. Values correspond to 45ºC, which is the typical temperature of the clear filtrate. Regarding permeate quality, ceramic membranes rejected all suspended solids and reduced COD by about 30%. Average permeate turbidity of 0.3 NTU was measured, which corresponds to a 99.9% removal.

As shown in Figure 4, a different initial behaviour was observed on concentration and recirculation modes, providing evidence for the influence of the total solids concentration on the permeate flux. In both cases, an initial sharp flux decline was observed due to the pore blocking phenomena. In concentration mode, a high initial permeability of 300 L/hm^{2}bar was recorded, although it decreased steadily as the

water became more concentrated. In recirculation mode, a lower initial permeability of 180 L/hm^{2}bar was recorded due to the higher concentration of solids, but as water solids content was not changing, it became constant rather quickly.

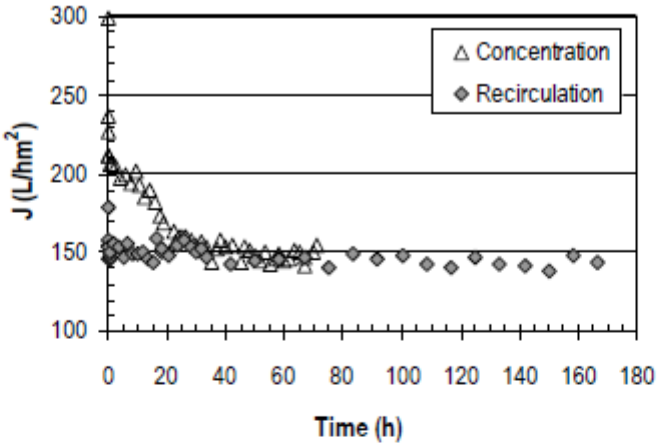


Figure 4: Evolution of permeate flux during concentration and recirculation mode filtration of the clear filtrate with 500 kD membrane. TMP=1 bar, cfv=2m/s, 45ºC.

It was concluded that 500 kD Likuid ceramic membranes can be operated successfully with a flow of 150 L/hm^2 and 1 bar of TMP with a cfv of 2 m/s. This cross-flow velocity is relatively low compared with the values reported in other studies [3,9] and allows to reduce considerably the energy consumption of the system.

300 kD cut-off membranes were also tested under same conditions. A permeate flux of 97 L/hm^2 was measured at 45ºC and the quality of the filtered water did not improve significantly in terms of COD and turbidity. As a result, 500 kD membranes were selected as the most appropriate for the process under study.

The influence of pressure and cross-flow velocity was studied, with the results shown in Figure 5. Experimental results for 500 kD membrane show that the permeate flux increased linearly with TMP independently of the velocity, and then reached a constant value, with no permeate-flux improvement from certain TMP threshold on. This constant value increased proportionally to the cross flow velocity. No influence of cross-flow velocity could be observed at TMP<0.8 bar. However, this influence was significant when TMP increased over this value. When 300 kD membrane was tested not only fluxes were lower but also the filtration performance changed significantly. No influence of cfv was detected for the TMP values applied, excepting with cfv=1m/s.

These tests are useful for the selection of the best membrane and the most appropriate filtration conditions for the specific application under study. In this case, 500 kD membranes were selected as the most suited, operated at TMP=1.25 bar and cfv=2 m/s.

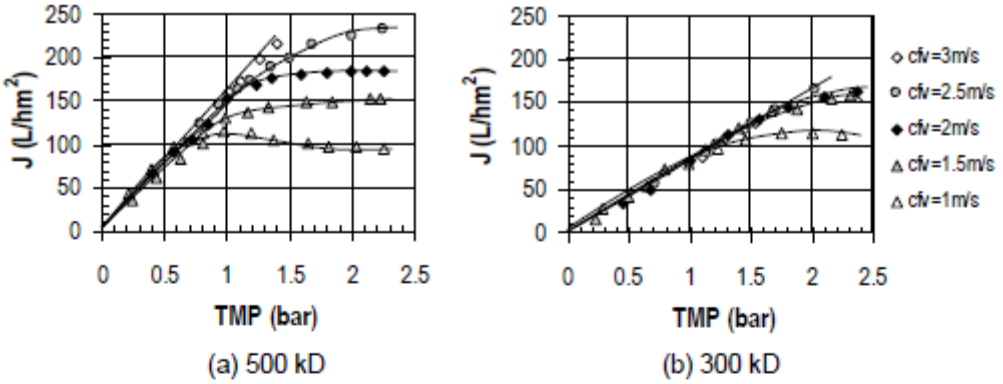


Figure 5: Influence of TMP and cross flow velocity on the permeate flux for (a) 500 kD membrane and (b) 300 kD membrane (T=45ºC).

As a result from this study, the application of ceramic membranes for the recycling of the clear filtrate in the paper industry has been proven to be feasible. Furthermore, they have some specific advantages over organic membranes that may compensate for the higher investment cost (see next sub-section). Therefore, the criteria for the selection of the membranes must not be based only on the highest yielded flux, but also on the compatibility with cleaning procedures and the expected lifetime according to process conditions. Moreover, the variability of water quality that is typical for industrial effluents calls for robust membranes.

Organic membranes have been used widely in different studies for the treatment of this type of industrial wastewaters, although the development of the membrane industry is driving more and more attention to inorganic membranes. Organic membranes have limited temperature and pH resistance, and they are in general less robust. Moreover, the lifetime of ceramic membranes is usually much longer than for the organic ones. In fact, average lifetimes of 15-18 months are reported for organic membranes in pulp and paper applications [9,10], whereas the standard lifetime of the Likuid-CBR® ceramic membranes can be expected to be longer than 5 years. Some interesting studies have already reported the use of inorganic membranes for the treatment of black liquor in the paper industry [10,11,12]. This liquor usually presents high pH and temperature values; therefore, the use of organic membranes usually requires cooling and pH adjustment. This study has shown the viability and advantages of using ceramic membranes for the treatment of other streams from the paper industrial sector, such as the clear filtrate from a recovered-paper mill.

3.3. Preliminary economic evaluation

Taking in consideration a fresh water cost of 1.5 €/m^3, which is a medium value for industries in Spain, the benefits of wastewater reuse at the paper mill are summarized on Table 2. Even with an energy consumption up to 0.6 kWh/m^3, the 1.21 €/m^3 difference (1.5-0.29), may represent savings up to 1.8 Million€ in the considered 5-year period.

Table 2: Total running cost of a Likuid-CBR filtration system for wastewater reuse at the paper mill, including a 5-year amortization, operation and maintenance, chemicals, energy and spare parts.

Flow = 800 m^3/day	Units	Unitary cost	Total daily cost	Specific cost
		€	€/day	€/m^3
Operation and maintenance	**1**	**17**	**17**	**0.021**
Operator (h/day)	1	17	17	0.021
Chemicals	**2106**	**2.6**	**7.9**	**0.010**
Alkaline detergent (L/year)	648	2.5	4.5	0.006
Acid detergent (L/year)	162	5	2.3	0.003
Hypochlorite 35% (L/year)	1296	0.3	1.1	0.001
Energy	**480**	**0.065**	**31.2**	**0.039**
Filtration (kWh/d)	460	0.065	29.9	0.037
Rest (kWh/d)	20		1.3	0.002
Spare parts	**610**	**180**	**37.6**	**0.047**
Membranes (1 replacement/5 years)*	610	180	37.6	0.047
Amortization (5 years)	**1**	**250.000**	**137**	**0.171**
Investment cost Likuid-CBR 1000*	1	250.000	137	0.171
TOTAL (€/m^3):			**0.288**	

* Membrane replacement is calculated on the basis of 1 change of membranes every 5 years. However, the average life of these membranes depends on the characteristics of the incoming water and the operational conditions and can vary between 5 and 8 years.

4. Conclusions

- Membrane autopsy is a useful diagnosis tool that provides valuable insights into the membrane operation and the best cleaning protocol. Degradation of the organic membranes was observed and the optimal cleaning protocol for removing inorganic fouling (Silicates) was proposed, although organic membranes' compatibility with cleaning conditions may limit its application.
- Membrane filtration with ceramic membranes may be a good option as an efficient and robust system for this application. Although organic membranes are widely used with lower energy consumption rates (0.4 vs. 0.6 kWh/m^3), highly hydrophilic ceramic membrane filtration is a very promising technology due to its robustness (pH, T, solvents, fouling minimization, etc.) and expected longer average lifetime.
- In the lab-scale study with Likuid ceramic membranes a good filtration performance was achieved at relatively soft operational conditions. This preliminary study was very useful to predict some technical-economical figures for wastewater reuse in a paper mill.
- Considering the more and more stringent regulations that are in force day after day, and facing the challenge of water reuse, the use of highly hydrophilic ceramic membrane technology may lead to important economic savings and increasing competitiveness.

Acknowledgments

This research was developed in the framework of the project: "PROLIPAPEL" (P2009/AMB-1480), funded by the Regional Government of Madrid (Comunidad Autónoma de Madrid), Spain.

References

[1] T. Miner, J. Unwin, Progress in reducing water use and waste-water loads in the U.S. paper industry. TAPPI J. 74 (1991) 127.
[2] R. W. J. McKinney Technology of paper recycling. Edited by Chapman and Hall 1995.
[3] M. Pizzichini, C. Ruso, C. Di Meo, Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. Desalination 178 (2005) 351-359.
[4] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): reference document on best available techniques in the pulp and paper industry. European Commission, December, 2001.
[5] M. Mänttäri, A. Pihlajamtiki, M. Nÿstrom, Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water. Desalination 149 (2002) 131-136.
[6] M. Mänttäri, T. Pekuri, M. Nyström, NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. J. Membr. Sci. 242 (2004) 107-116.
[7] M. Nyström, A. Pihlajamgki, R. Liikanenb, M. Mänttäri, Influence of process conditions and membrane/particle interaction in NF of wastewaters. Desalination 156 (2003) 379-387.
[8] D. Pauly. Novel process on thermophilic conditions opens up new opportunities of integrated White water treatment in recycling mills –Kidney technology-concept. In: Water recycling and resource recovery in industries: Analysis, technologies and implementation. Edited by P. Lens et al. 2002 IWA Publishing. pp. 585-604.
[9] O. Wallberg, A.S. Jönsson, P. Wickström, Membrane cleaning – a case study in a sulphite pulp mill bleach plant. Desalination 141 (2001) 259-268.
[10] A.S., Jönsson, O. Wallberg, Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. Desalination, 237 (2009) 254-267.
[11] S. Cortiñas, S. Luque, J. R. Álvarez, J. Canaval, J. Romero (2002). Microfiltration of kraft Black liquors for the removal of colloidal suspended matter (pitch). *Desalination*, 147, 49-54.
[12] G. Liu, Y. Liu, J. Ni, H. Shi, Y. Qian (2004). Treatability of kraft spent liquor by microfiltration and ultrafiltration. *Desalination*, 160, 131-141.

Ceramic Membrane Bioreactor: potential applications and challenges for the future

E. Meabe[1], J. Lopetegui[1], J. Ollo[2], S. Lardies[1]

[1]San Sebastian Technology Park, Pº Mikeletegi, 69 – Planta 1, 20009 Donostia-San Sebastián (Spain) (e-mail: *emeabe@likuidnanotek.com*)

[2] CEIT Technological Center. Paseo Manuel de Lardizabal, 15. 20018 Donostia-San Sebastián (Spain)

Abstract. Although the accelerated growth of the MBR technology market during last years has been traditionally linked to the development of polymeric submerged membranes for urban wastewater treatment, side-stream ceramic membranes have not been left behind. Ceramic membranes present noteworthy benefits that make them particularly appropriate for niche applications of MBR systems, such as the treatment of industrial effluents or decentralised domestic wastewater depuration. The aim of this study is to establish the bases for the application of ceramic MBR technology, which offers certain unique advantages and is characterised by its maximum robustness and reliability when compared with other membrane-based systems. This work includes a comprehensive analysis of the scenario for potential use of ceramic MBRs and presents some applications of the highly hydrophilic Likuid-CBR® ceramic membranes.

Keywords. Ceramic; Membrane Bioreactor; Ultrafiltration; Industrial wastewater

INTRODUCTION

Ceramic membranes have long tradition in industrial applications. On the other hand, the first commercial membrane bioreactors were based on side-stream configuration. However, currently the most commercially significant configuration is based on submerged organic membranes, as it is the most appropriate for the treatment of high flows of simple municipal wastewater. The side-stream systems are generally employed for the treatment of industrial effluents (Kyung-Duk *et al.*, 2002, Visvanathan *et al.*, 2007, Rahman *et al.* 2009) usually high loaded but with smaller flows, and this is why their market penetration has not been so accelerated and significant, compared with the submerged membranes.

Ceramic membranes are well-known to offer unique advantages due to their robustness, but their higher cost has traditionally limited their use in cost sensitive processes, such as the environmental related applications. Nevertheless, the cost reduction of the membranes and housings, the need to accomplish stringent regulations and to give response to competitive markets has led the industrial sector to increasingly incorporate this technology for the treatment of wastewater. For small flows of high strength industrial waters, the ceramic membrane bioreactor technology is frequently the choice, as it guarantees the reliability, robustness and stability of the process generally demanded by industrial applications.

ADVANTAGES OF CERAMIC MEMBRANES

The advantages of ceramic membranes have been recognized for a long time. Process stability and minimum need for support and maintenance are the main features demanded by plant engineers and plant operators. As a result, the benefits offered by flexibility in chemical cleaning, ease of use and general robustness and reliability outweigh the energy penalty for many low-flow applications.

The advantages of ceramic membranes can be summarised as follows:

- Resistance to extreme pH (1-14) and temperature (100ºC): This stability is sometimes underestimated for MBR application since biological systems work at neutral pH and moderate temperature. However, extreme chemical cleaning can be crucial in industrial applications, where resistant and severe fouling can be often found.
- Chemically inert: ceramic membranes are resistant to chemical attack and are not affected by solvents, oxidants or corrosion.
- Long and reliable life time: average membrane-life can be much longer than organics and the membrane replacement cost is reduced considerably
- Narrow and well controlled pore size distribution, in comparison with organic membranes, due to the specific fabrication process, based on the sintering of homogeneous size powders.
- Mechanical strength, which provides the operational advantage of not being subject to compaction under relatively high pressures.
- High regeneration capacity: harsh chemical cleaning or sterilization with steam or oxidants can be applied.
- High porosity and hydrophilic surface, resulting in high permeability.
- Negligible interaction between ceramic material and biomass: the biofouling is minimised.
- Geometric simplicity: thanks to the diameter of the channels, membranes can handle highly viscous fluids, with high concentration of suspended solids, minimising the need for extensive pre-treatment and security pre-filters. The ability to operate in a wide range of solids concentration (from low values up to 30 g/L) is especially important during the start-up of the membrane bioreactor since there is not a necessity to apply low fluxes when the MLSS concentration is low (in contrast to submerged polymeric membranes).
- Membrane cost/lifetime ratio competitive with organic membranes.

Apart from these advantages, the side-stream configuration has several implications that favour the installation of these membranes:

- Compactness and modularity: the intensive operation leads to lower membrane surface and more compact systems. The accessibility to the membranes is significantly better and the modules can be easily opened so that tasks of monitoring and maintenance are facilitated.
- Cleaning in place: the chemical cleaning is easier, as the filtration circuit is easily isolated from the biological system. Because of this, all the maintenance operations are simplified.
- In those applications where operation is seasonal or when there is an interrupted process flow, the maintenance of the membranes when the system is stopped is easier.

FEATURES OF SERIE Likuid CBR® FOR MEMBRANE BIOREACTORS

Tubular Likuid membranes are composed by multiple ceramic material layers in multichannel configuration (Figure 1). Due to the high hydrophilicity and the special surface final treatment the initial adsorption mechanisms are minimised, and thus fouling is reduced. The Likuid-CBR® series are especially focussed on the membrane bioreactor process and the real success has been the

integration of a high quality membrane in a robust and compact system which is ready to couple to the bioreactor.

The number of membranes grouped in a cartridge depends on the membrane surface needed for the specific application, and goes from 1 membrane for pilot testing to 19, 37 or 61 membranes for real scale systems. Finally, the Skid layout in MBR processes is based on two cartridges connected in series, and certain number of modules connected in parallel, depending on the plant capacity (Figure 2). By putting two modules in series, the global energetic consumption is optimised as the increased pressure loss along the modules is compensated by the higher membrane surface, resulting in higher permeate yield. Installing more than two modules in series in MBR applications has been demonstrated not to be energetically efficient.

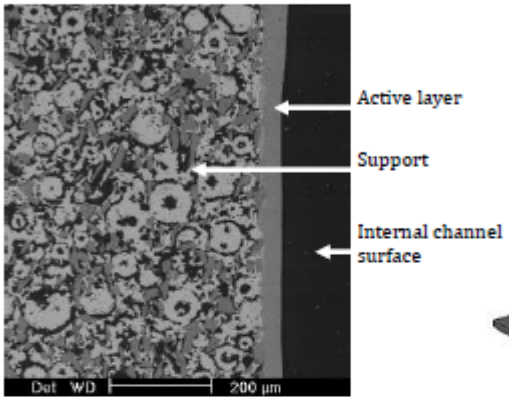


Figure 1. Microphotograph of Likuid ceramic membrane

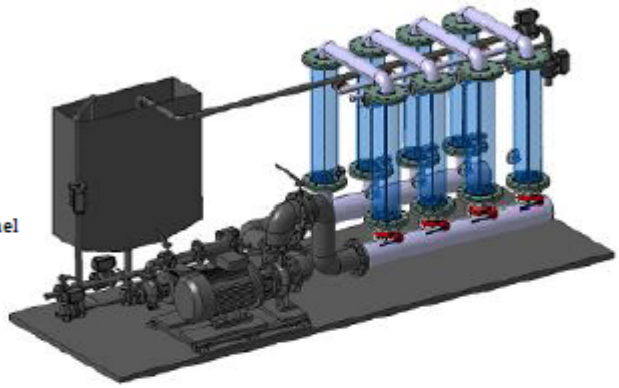


Figure 2. representation of the Likuid Skid (2S/4P configuration)

WHEN AND WHERE A CERAMIC MBR?

Ceramic MBR can be a very good option for industrial applications because of its robustness and reliability, as well as indirect but important benefits linked to the reduction of the bioreactor volume and lower sludge production. On the other hand, energy consumption in side-stream operation is higher than in the submerged one, in such a way that in practice external membranes are not considered for the big municipal WWTP. For industrial applications, the energetic input is not an important constraint as lower fluxes are treated and the impact on the global process is often negligible. Just as an example, for a 400 m^3/day industrial wastewater with 8.000 mgCOD/L, the real energy cost for filtration can be 10-20% of MBR total energy cost considering the aeration of the bioreactor.

Going on with an industrial MBR, more than 60% of total daily cost of operation and maintenance work is due to sludge dewatering and management. Ceramic MBR is ready to support high variations of MLSS, leading to weekly or even monthly sludge drainage and dewatering if necessary, so that MBR operation becomes more flexible. The ceramic MBR, as is able to operate at very low F/M ratio, can even get the zero sludge production under some conditions.

In general, the optimum scenario for the application of ceramic MBR comprises one or some of the following situations:

- *High water quality needs:* as a result of the reliability on pore size distribution and the robustness of the filtration system, ceramic MBR guarantees high effluent quality and reuse possibilities (Xing *et al*., 2000).

- *Difficult wastewaters:* MBRs are usually considered as the best technology for difficult wastewaters. Ceramic membranes make the MBR more robust to chemicals, solvents, temperature and other industrial attacks. That is especially interesting when treating leachates, oily wastewater and slowly biodegradable wastewater.
- *Small-medium installations*: the robustness, minimum sludge production, compactness and much longer membrane life compensates the higher energy requirements.
- *Medium-high organic loads*: in MBR systems operating costs are mainly linked to the volumetric load, opposite to the conventional systems, where organic load determines the air requirements. When treating small fluxes of high loaded waters, the additional energy input for filtration is not significant compared to aeration basin needs and ceramic MBR technology becomes competitive.

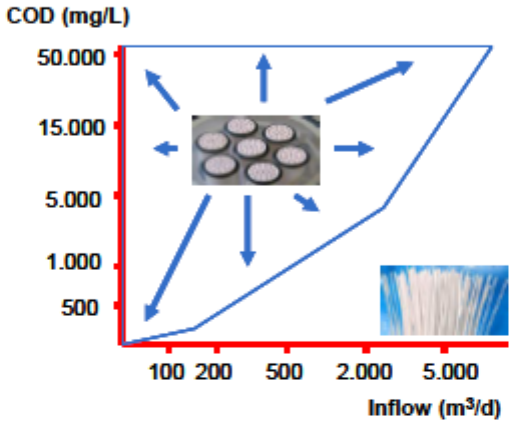


Figure 3. Optimum scenario for the Ceramic Membrane Bioreactor process

- *Space limitation*: membrane filtration allows reducing significantly the footprint of the plant due to the high biomass concentration in the reactor and the absence of secondary clarifiers. Moreover, filtration with external membranes is an intensive operation (High flux-High TMP-High Energy), in contrast to extensive operation in submerged systems (Low flux-Low TMP-Low Energy). As a result, side-stream configuration implies an average 50% volume reduction respecting the submerged one.
- *Retrofits and upgrading of existing plants*: in industrial applications, it is quite usual that an increase in the production generates a bigger volume of wastewater to be treated. In such cases, the conventional CASP process can be converted in a MBR in a simple way by connecting the Skid of ceramic membranes to the biological reactor. This way, the capacity of the plant increases because of the higher biomass concentration in the reactor. As is simplified in Figure 4, the modularity of the membranes and their ability to operate with a wide range of suspended solids concentration provide high flexibility: operation conditions can be easily adapted to the treatment requirements and variable flow and organic loads can be treated without modifying the biological reactor.
- *Decentralised urban wastewater treatment*: the small MBRs for the treatment and reuse of municipal wastewater in small communities demand a robust process so that limited maintenance is required and, when maintenance is necessary, not highly qualified personnel is required. External ceramic membranes fit these needs better than polymeric ones because of the longer lifetimes, less likelihood for mechanical failure and the ability to withstand aggressive chemical cleanings. Although currently this is not the main market for ceramic MBRs, it is an interesting niche application for this technology.

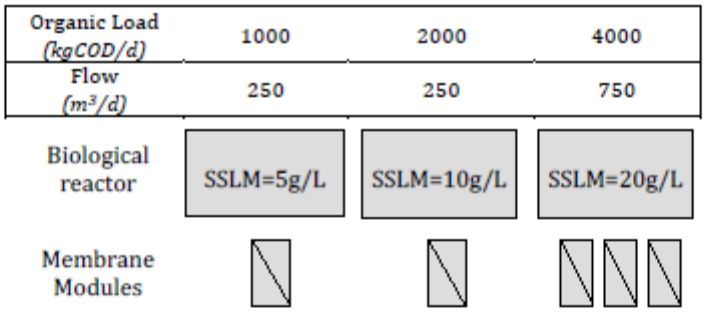


Figure 4. Example on the flexibility of the ceramic membrane bioreactor

REAL APPLICATION OF Likuid CBR® CERAMIC MEMBRANES

In this article, real applications of Likuid-CBR® ceramic membranes are presented. A general description of the case studies is given, since the main purpose is to highlight the benefits of Ceramic Membrane Bioreactor technology in such applications that robustness and reliability are fundamental issues.

CASE I: Pharma/Chemical Industry

The ceramic membrane bioreactor was the best choice for the biological treatment of the wastewater generated in a Spanish pharma/chemical factory, due to some particular characteristics of the manufacturing process which limits the successful performance of other membrane systems.

The factory manufactures raw material for the pharmaceutical industry and the process is based in the extraction and purification of alkaloids. The productive process comprises several filtration stages for the purification of the product, and between other processes, Diatomaceous Earth filters are used. The wastewater generated in the production process and treated in the membrane bioreactor contains small inorganic particles (50-100 µm) which enter the biological reactor and can be found in the activated sludge (Figure 5). At the same time, the presence of solvents in the wastewater magnifies the abrasion effect on the membrane. This fact has remarkable implications in the MBR process as it conditions the type of membrane. Actually, external organic membranes were installed initially and they were shown to be inadequate. After short time of operation, the performance of the organic membranes was not satisfactory, the permeability was low and frequent chemical cleaning were done without good results. Finally, through an autopsy work it was concluded that the membranes had been highly damaged due to the abrasion and the active layer was completely degraded. Therefore, Likuid ceramic membranes were installed as they could offer the mechanical resistance and the reliability required for this application.

The ceramic membrane bioreactor can treat a maximum flow of 350 m^3/d, although the average flow treated is 300 m^3/d. The wastewater fed to the system is characterised by the high organic matter content (15000 mgCOD/L average). Due to high exothermic reactions, temperature drops up to as high as 40ºC in the bioreactor. Regarding the biomass concentration, although the design value for optimum operation was suggested to be 10 g/L, suspended solids concentration as high as 35 g/L have been reached in the system without failure in the filtration stage. In this regard, this flexibility is another advantage of Likuid-CBR® system, especially in industrial applications where small quantities of excess sludge is produced.

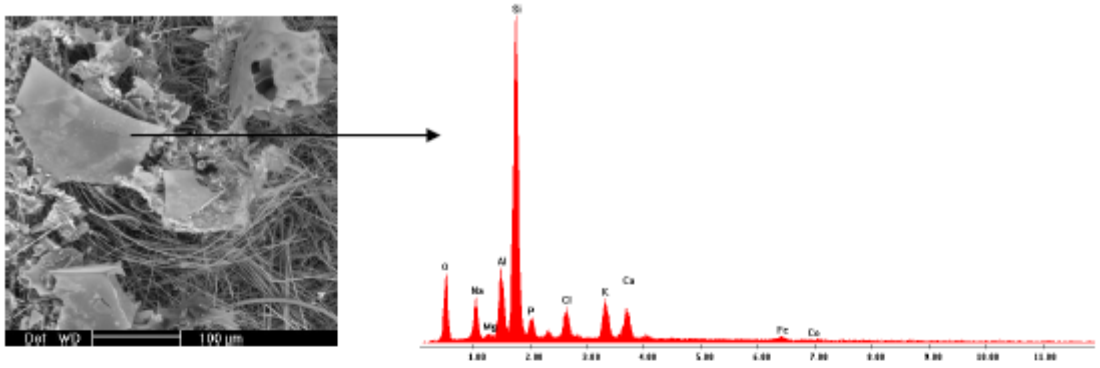


Figure 5. SEM-EDS analysis of he inorganic particles present in the activated sludge

Characteristics of the permeate obtained as effluent in this plant are summarised in Table 1. As can be seen in the table, although the effluent from the biological stage contains an important fraction of inert soluble COD which leaves the system in the permeate stream, the biodegradable organic matter content is low enough for dumping it into the sewer.

Table 1. Characteristics of the effluent from Ceramic membrane Bioreactor for Pharmaceutical industry wastewater treatment

Parameter	Units	value
BOD5	*mg/L*	< 25
SS	*mg/L*	< 5
T	*ºC*	40
Ca^{2+}	*mg/L*	< 150
Fe^{2+}	*mg/L*	< 20
Si	*mg/L*	<5
Hardness	*mg$CaCO_3$/L*	< 500

The filtration stage operates for a medium maintained flux of 120-140 L/hm^2 in constant flux mode, so that the permeate flow in each line is controlled by means of a solenoid valve connected to a flowmeter. The cross flow velocity is maintained at 2.8-3.0 m/s, and chemical cleaning of the membranes is done every three months, approximately, with a standard cleaning protocol (Table 2). Commercial reagents are used, both with alkaline and acid detergents, with pretty good results in terms of recovered permeability. Regarding the nature of the fouling, it has been observed through an autopsy work that it is mainly of organic nature, although some inorganic deposits (Silica, Phosphates) have also been detected.

Table 2. Chemical cleaning protocol

	Reagent	Conc. *(%v/v)*	T *(ºC)*	$t_{contact}$ *(min)*	Permeate
Rinsing	*(Tap water)*	-	Room T	10	Closed
Alkaline prewash	DIVOS 120 + 120 ppm NaOCl	1	Room T	20	Closed
Alkaline wash	DIVOS 120 + 120 ppm NaOCl	1	35	30	Open
Rinsing	*(Tap water)*	-	Room T	10	Open
Acid wash	DIVOS 35	0.8	50	20	Open
Rinsing	*(Tap water)*	-	Room T	10	Open

CASE II: Cosmetics industry

An important cosmetics factory located in Spain was going to increase the production considerably, and faced the necessity to manage an important flow of wastewater. The water generated in the production process is characterised by the really high COD content (values up to 180000 mg/L) and important concentration of surfactants. The essential requirement demanded by the client was a robust and reliable system, so that maintenance needs are reduced and simplified and failure possibilities are minimised.

The technical solution is focussed on two main stages, both of them based on filtration with ceramic membranes:

I. Direct Ultrafiltration: the objective is the reduction and concentration of the waste material collected by the waste management company
II. **Ceramic MBR**: the objective is to fulfil the requirements for discharging into the sewer. Likuid CBR® system was selected after studying more than 3 membrane options.

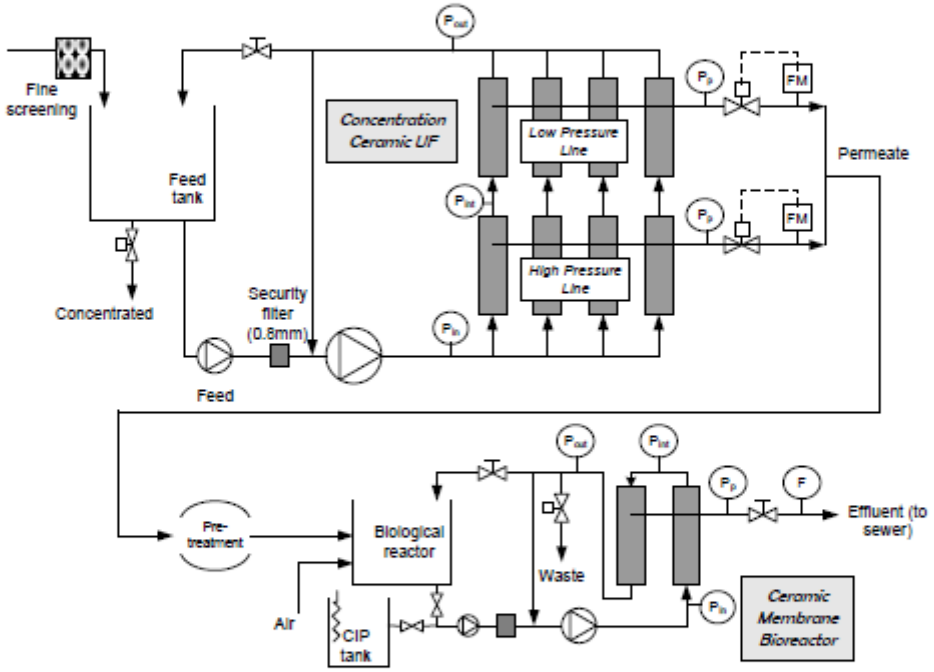


Figure 7. General layout of the Ceramic Ultrafiltration and Membrane Bioreactor for the management and treatment of cosmetic industry wastewater

As shown in Figure 7, the installation consists of two main stages: the first one is a direct Ultrafiltration of the wastewater for concentrating the pollutant matter, and the second one comprises the biological treatment of the permeate obtained in the previous stage.

Direct Ultrafiltration: The influent wastewater contains a big amount of colloidal organic matter which is retained by the UF membranes. The objective is to operate with a volumetric concentration factor of 5 (80% of the treated water is obtained as permeate). The retentate is a high load viscous liquid that is collected by a waste management authority. In this first stage an important COD reduction is achieved, with an average permeate COD of 16000 mg/L.

Ceramic MBR: The permeate from the previous stage is treated biologically with the Likuid-CBR® process. The final effluent contains 1.000 mg/L of inert COD, less than 25 mg/L of BOD_5 and no Suspended Solids.

The filtration system operates with a cross-flow velocity of 3 m/s and 120 L/hm^2 of stable flux. The COD of the influent is slowly biodegradable and the design contemplates a quite long hydraulic retention time of 5 days, corresponding to an organic load of 0.3 kgCOD/kgSSVd.

NEW APPLICATIONS AND CHALLENGES FOR THE FUTURE

Ceramic MBR is being consolidated as a reliable technology for industrial applications due to the benefits of the system: robustness, reliability, water quality, minimization of operation/maintenance needs, etc. Anyway, the challenges for the future will be to maintain all the magnificent properties of the system and, at the same time, try to optimize the manufacturing cost and operational conditions to minimise energy consumption.

Likuid is nowadays working that way and leading new ceramic opportunities in the field of Anaerobic Ceramic MBRs and other interesting applications in the field of water and wastewater. The anaerobic membrane bioreactor has gained popularity in recent years, and more attention has been focussed on the development of this technology for the treatment of high-concentration wastewater. Decoupling of hydraulic and solids retention times is of special interest in these systems, as long SRT is required to deal with the small growth rate of anaerobic biomass and to effectively remove volatile solids. The technology can be particularly well suited for high-strength particulate wastewaters, where complete retention of particulates is needed to allow complete hydrolysis of slowly degradable compounds (Fuchs *et al.*, 2003).

Another application which is catching the attention recently is the thickening of waste activated sludge without polymer addition. Handling and management of sludge is costly and membrane filtration appears as an effective, simple and low space requiring possibility. For small wastewater treatment plants, ceramic membranes can be applied successfully.

CONCLUSIONS

MBR technology is considered the most advanced technology for wastewater treatment. Even though submerged organic membranes have demonstrated their good properties for domestic wastewater treatment at competitive prices, ceramic MBR is becoming absolutely competitive for industrial applications. In that sense, it is necessary to check the viability of each project regarding at, not only one or two conditions, but at a large list of factors affecting the investment and running costs.

REFERENCES

Fuchs, W., Binder, H., Mavrias, G., Braun, E. (2003). Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Water Research*, 37, 4, 902-908.

Kyung-Duk, Z. and Stenstrom, M.K. (2002). Application of a membrane bioreactor for treating explosives process wastewater. *Water Research*, 36, 4, 1018-1024.

Rahman, M.M. and Al-Malack, M.H. (2006). Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. *Desalination*, **191**, 1-3, 16-26.

Visvanathan, C., Choudhary, M.K., Montalbo, M.T. and Jegatheesan, V. (2007). Landfill leachate treatment using thermophilic membrane bioreactor. *Desalination*, **204**, 1-3. 8-16.

Xing, C.H., Tardieu, E., Qian, Y. and Wen, X.H. (2000). Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*, **177**, 1-2, 73-82.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 2 918 331 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
16.09.2015 Bulletin 2015/38

(21) Application number: **15157475.3**

(22) Date of filing: **03.03.2015**

(51) Int Cl.:
B01D 63/06 *(2006.01)* ***B01D 67/00*** *(2006.01)*
B01D 69/10 *(2006.01)* ***B01D 71/02*** *(2006.01)*

(84) Designated Contracting States:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Designated Extension States:
BA ME
Designated Validation States:
MA

(30) Priority: **12.03.2014 ES 201430334**

(71) Applicant: **Likuid Nanotek, S.L.**
20009 San Sebastian (Guipuzcoa) (ES)

(72) Inventors:
- **Lopetegui Garnica, Javier**
  San Sebastian (Guipuzcoa) (ES)
- **Etxeberria Uranga, Jon**
  San Sebastian (Guipuzcoa) (ES)
- **Ollo Loinaz, Jaione**
  San Sebastian (Guipuzcoa) (ES)

(74) Representative: **Evens, Paul Jonathan et al**
Maguire Boss
24 East Street
St. Ives, Cambridgeshire PE27 5PD (GB)

(54) CERAMIC FILTRATION MEMBRANE SUPPORT

(57) The present invention relates to a ceramic filtration membrane with a porous support (1) formed by sintering aluminum oxide particles and metal oxide particles (e.g. silica/ titania) at a temperature greater than 1300°C and less than 1500°C, comprising fine aluminum oxide particles with a particle size of less than 10 μm, and coarse aluminum oxide particles with a particle size of 20 μm-150 μm, where the fine aluminum oxide particles represent a percentage by weight of 3%-10% with respect to the total weight of the porous support (1), the porous support (1) having a porosity greater than 28% with a pore size of 1 μm-7 μm, bending strength greater than 45 MPa and suitable chemical resistance, giving rise to ceramic filtration membranes with ceramic layers having a pore size of 1 nm to 1000 nm.

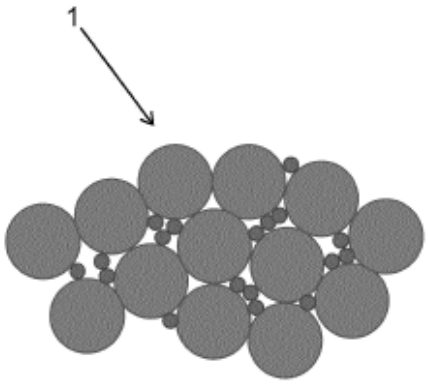


FIG. 3

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

Field of the Art

[0001] The present invention relates to the separation of particles contained in a liquid using filtration or separation elements by means of filtering membranes, proposing a ceramic membrane having a porous ceramic support with a low manufacturing cost and suitable characteristics in terms of filtration, mechanical strength and resistance against chemical etching from cleaning.

State of the Art

[0002] Ceramic membranes used for filtration are formed by a porous support made from a ceramic material and on which thin ceramic layers are deposited. The porous support provides the necessary mechanical rigidity for membrane operation and is responsible for supporting the ceramic layers, whereas the ceramic layers work as a semipermeable physical barrier separating substances contained in the liquid to be filtered according to the size thereof.

[0003] Ceramic filtration membranes are strengthened after applying a thermal treatment to the ceramic material known as a sintering process. Particles of a metal compound, generally aluminum oxide particles (Al_2O_3 "alumina"), are used as the raw material for manufacturing the porous support, although zirconium dioxide particles (ZrO_2 "zirconia") or titanium dioxide particles (TiO_2 "titania") are also used.

[0004] Particles of the metal compound are mixed with additives, such as binders or plasticizers, when manufacturing the porous support, obtaining a ceramic paste which acquires the shape of a filtration membrane, generally a tubular geometry, after being extruded. After extrusion, the paste is subjected to a drying process and a thermal treatment is then applied thereto in a high-temperature oven where the particles forming the porous support bind to one another, obtaining a support with the required porosity, strength and resistance characteristics.

[0005] The membrane manufacturing cost in the field of filtration is transcendental, depending mainly on the porous support manufacturing cost and not so much on the deposited ceramic layers. The manufacturing cost depends mainly on the temperature of the sintering or densification process because the higher the sintering temperature, the higher the energy cost required for binding the particles and the higher the cost of the oven needed.

[0006] When the metal compound for manufacturing the porous support is zirconium dioxide or titanium dioxide, the sintering temperature used is low. In contrast, when aluminum oxide is used, given that its atomic conductivity is less than that of zirconium dioxide or titanium dioxide, the sintering temperature negatively affects the filtration membrane manufacturing cost since high temperatures greater than 1700°C are needed for sintering aluminum oxide particles. However, using aluminum oxide has certain advantages compared to using zirconium dioxide or titanium dioxide, such as greater mechanical strength and chemical resistance, as well as a lower cost of the raw material used in the manufacture thereof.

[0007] European patent EP751817 discloses an inorganic porous support for filtration membranes sintering at temperatures of less than 1700°C and using corundum particles having a particle size of 63 μm as the raw material and clays selected from the mineral group of nesosilicates, sorosilicates, cyclosilicates, inosilicates, phyllosilicates and tectosilicates as the inorganic binder.

[0008] Specifically, according to the composition shown in Table 2 of the first embodiment of this European patent, the inorganic porous support is formed by aluminum oxide (Al_2O_3) in proportions of 61.05%-84.42%, and silicon oxide (SiO_2) in proportions of 13.4%-33.5%, whereby obtaining an inorganic porous support having a suitable porosity of 27.9%-31% with a pore diameter of 4 pm-5 μm using a low sintering temperature of 1180 °C. However, the inorganic porous support obtained with this composition has a relatively low bending strength of 18 Mpa-27 Mpa.

[0009] Japanese Patent JP2009220074 discloses an alumina support for inorganic filtration membranes sintering at temperatures comprised between 1200°C-1600°C, and having in the composition thereof aluminum oxide (Al_2O_3) in proportions of 87%-98%, silicon oxide (SiO_2) in proportions of 1%-12%, and an alkali metal oxide and/or an alkaline earth metal oxide in a proportion of less than 4%.

[0010] A support having a suitable porosity greater than 25% is also obtained with this composition; however, by using aluminum oxide particles with a particle size of 4 μm-12 μm, the pore size of the obtained support is relatively small and can cause problems when depositing ceramic particles with coarse particle sizes, which will give rise to microfiltration ceramic layers having pore sizes greater than 50 nm. If the size of the ceramic particles is very similar to the pore size of the support on which the particles will be deposited, the ceramic particles do not penetrate the support and form a surface ceramic layer which can peel off during operation thereof due to the lack of adherence to the support. Therefore, the support described in Japanese patent JP2009220074 is suitable for ceramic membranes having small pore sizes but not for ceramic membranes with pore sizes greater than 50 nm. This would entail the need to develop several porous supports to enable covering all the ceramic membrane filtration ranges, which would limit technical-economic product feasibility.

[0011] A porous support made of aluminum oxide (Al_2O_3 "alumina") capable of sintering at temperatures of less than 1700°C and having a suitable pore size to give rise to ceramic membranes with pore sizes ranging from 1 to 1000 nm is therefore necessary, such that it results in an alternative variant with a low manufacturing cost with respect to already existing solutions.

Object of the Invention

[0012] The present invention proposes a ceramic filtration membrane having suitable porosity, strength, resistance and a low manufacturing cost as a result of the structural characteristics of the porous support forming it.

[0013] The ceramic filtration membrane is formed by a porous ceramic support on which thin ceramic layers are deposited. The porous support is obtained after a sintering process for sintering aluminum oxide particles and metal oxide particles at a temperature greater than 1300°C and less than 1500°C. Specifically, to obtain the porous support, the aluminum oxide particles and metal oxide particles are previously mixed by means of a kneading process so they can subsequently go through an extrusion process in which the shape of the porous support is obtained, the obtained ceramic structure is subsequently dried and the sintering process is performed in an oven.

[0014] The obtained porous support has a porosity greater than 28%, with a pore size between 1 μm-7 μm and a bending strength greater than 45 MPa.

[0015] The aluminum oxide particles of the porous support comprise:

- fine aluminum oxide particles with a particle size of less than 10 μm;
- and coarse aluminum oxide particles with a particle size of 20 μm-150 μm.

[0016] The fine aluminum oxide particles have a percentage by weight of 3%-10% with respect to the total weight of the porous support.

[0017] It has been envisaged that the coarse aluminum oxide particles comprise particles with a particle size of 45 μm-150 μm, representing a percentage by weight of 50%-70% with respect to the total weight of the porous support, and particles with a particle size of 20 μm-45 μm, representing a percentage by weight of 10%-30% with respect to the total weight of the porous support.

[0018] Using aluminum oxide particles having a different particle size allows the contact area between particles to be larger since fine aluminum oxide particles act as a connecting link between coarse aluminum oxide particles. Furthermore, thermal reactivity of fine aluminum oxide particles is higher than that of particles with a larger particle size, so fine aluminum oxide particles allow reducing the sintering temperature to values between 1300°C and 1500°C, maintaining suitable mechanical strength characteristics. Likewise, using fine particles mixed with coarse particles allows regulating porosity and pore size of the porous support.

[0019] The percentage by weight of fine aluminum oxide particles is particularly relevant since the higher the percentage of fine aluminum oxide particles, the smaller the pore size and the lower the porosity of the support, and the lower the percentage of fine aluminum oxide particles, the larger the pore size of the porous support, whereby the pore size required for filtration operations (between 1 μm-7 μm) could not be assured.

[0020] The metal oxide is selected from the group consisting of silicon oxide, titanium oxide, calcium oxide and magnesium oxide. According to one embodiment of the invention, the metal oxide used is silicon oxide, and it has a percentage by weight of 3%-10% with respect to the total weight of the porous support.

[0021] Silicon oxide can be obtained from clays, such as illite, for example, or can be obtained in the form of synthetic colloidal silica.

[0022] In the case of using clay, the clay combined with aluminum oxide particles facilitates extrusion and also allows reducing the sintering temperature due to the formation of a liquid phase between both. In the case of using colloidal silica, colloidal silica particles act as connecting links between aluminum oxide particles, also reducing the sintering temperature.

[0023] The porous support additionally has aluminum hydroxide in the composition thereof in a percentage by weight of 2%-3% with respect to the total weight of the porous support. Like silicon oxide, aluminum hydroxide acts like an agent linking coarse aluminum oxide particles together and aids in reducing the sintering temperature necessary for binding the particles of the porous support.

[0024] A ceramic filtration membrane having a lower cost as a result of its structural characteristics, formulation and manufacturing process since the particles forming the porous support of the filtration membrane are sintered at a temperature greater than 1300°C and less than 1500°C is thereby obtained, reducing power consumption and oven investment expenditure. High mechanical bending strength, high resistance to chemical etching (both acids and bases) and high porosity are also obtained, which allow obtaining membranes suitable for filtering large volumes of liquids.

Description of the Drawings

[0025]

Figure 1 shows a perspective view of a ceramic filtration membrane with a tubular morphology.
Figure 2 shows a longitudinal section view of the ceramic filtration membrane.
Figure 3 shows an enlarged schematic view of an area of the porous support of the ceramic filtration membrane.

Detailed Description of the Invention

[0026] Figures 1 and 2 show a possible embodiment of a ceramic filtration membrane according to the invention.

[0027] The ceramic filtration membrane is formed by a porous support (1) made from a ceramic material having inner channels (2) through which the liquid to be filtered is circulated. As seen in the section view of Figure 2, ceramic layers (3) acting as a semipermeable physical barrier for separating substances contained in the liquid to be filtered are deposited in the inner channels (2). Therefore, most of the liquid passes through the ceramic filtration membrane by means of the inner channels (2), and a small part of the liquid is filtered through the ceramic layers (3) and the porous support (1); this filtered liquid is referred to as permeate.

[0028] Inorganic filtration membranes have a tubular morphology with a diameter comprised between 10 mm-200 mm and a length of up to 2000 mm.

[0029] The porous support (1) is formed by a mixture of aluminum oxide particles (Al_2O_3) having a different particle size and metal oxide particles. Fine aluminum oxide particles with a particle size of less than 10 μm and coarse aluminum oxide particles with a particle size of 20 μm-45 μm and 45 μm-120 μm are used in the composition of the porous support (1).

[0030] The metal oxide is selected from the group consisting of silicon oxide (SiO_2), titanium oxide (TiO_2), calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO). Silicon oxide is preferably used, added to the mixture of aluminum oxide particles in the form of clay or in the form of colloidal silica particles. When clay is used, it has been envisaged that it is illite.

[0031] Additionally, adding aluminum hydroxide AlO(OH) particles to the mixture of aluminum oxide (Al_2O_3) particles has been envisaged.

[0032] Table 1 shows an example of the components forming the porous support (1) of the ceramic filtration membrane. The percentages of the components are expressed in percentage by weight (weight of the component in relation to the total weight of the composition of the porous support).

Table 1

Composition of the porous support body:	%
Aluminum oxide Al_2O_3 with a particle size of 45 μm-150 μm	50-70
Aluminum oxide Al_2O_3 with a particle size of 20 μm-45 μm	10-30
Aluminum oxide Al_2O_3 with a particle size of less than 10 μm	3-10
Aluminum hydroxide AlO(OH)	2-3
Silicon oxide SiO_2	3-10

[0033] Table 2 shows the characteristics of the obtained porous support:

Table 2

Composition of the porous support body:	Magnitude
Pore size	1 μm-7 μm
Porosity	> 28%
Bending strength	> 45 Mpa
Bending strength after acid etching (1% wt) for 100 hours	> 30 Mpa

[0034] By way of an illustrative example that is in no way limiting, Figure 3 shows an enlarged schematic view of an area of the porous support (1), in which the particles forming the support can be seen. Although the drawing shows spherical particles, the particles forming the porous support (1) have an irregular morphology in most cases, with a greater or smaller number of edges. Therefore, when only coarse aluminum oxide particles are used, they tend to contact with other coarse particles at very few points, such that to assure good binding between particles and suitable mechanical strength of the membrane, the sintering temperature must be increased to values greater than 1700°C.

[0035] According to the present invention, fine aluminum oxide particles with a size of less than 10 μm, even less than 1 μm in some cases, act as a connecting link between particles, allowing there to be a larger contact surface between coarse aluminum oxide particles, such that suitable mechanical strength characteristics can be obtained using sintering temperatures between 1300°C-1500°C. Furthermore, given that fine aluminum oxide particles have a thermal reactivity that is higher than coarse particles due to their size, sintering can be performed at lower temperatures than when coarse particles alone are used. Additionally, silicon oxide particles also have high thermal reactivity, which also allows reducing the sintering temperature.

[0036] Furthermore, by using fine aluminum oxide particles, the pore size of the porous support (1) can be reduced, obtaining a porous support with a pore size between 1 μm-7 μm, a bending strength greater than 45 MPa and suitable chemical resistance. Given the characteristics of the obtained porous support, it allows ceramic particles to be deposited thereon, penetrating the interior thereof, giving rise to ceramic layers (3) with a pore size between 1 and 1000 nm.

Claims

1. A ceramic filtration membrane with a porous support (1) formed by sintering aluminum oxide particles and metal oxide particles at a temperature greater than 1300°C and less than 1500°C, **characterized in that** the aluminum oxide particles comprise fine aluminum oxide particles with a particle size of less than 10 μm and coarse aluminum oxide particles with a particle size of 20 μm-150 μm, where the fine aluminum oxide particles have a percentage by weight of 3%-10% with respect to the total weight of the porous support (1), the porous support (1) having a porosity greater than 28% with a pore size of 1 μm-7 μm.

2. The ceramic filtration membrane according to claim 1, **characterized in that** the coarse aluminum oxide particles comprise particles with a particle size of 45 μm-150 μm, representing a percentage by weight of 50%-70% with respect to the total weight of the porous support (1), and particles with a particle size of 20 μm-45 μm, representing a percentage by weight of 10%-30% with respect to the total weight of the porous support (1).

3. The ceramic filtration membrane according to claim 1, **characterized in that** the metal oxide is selected from the group consisting of silicon oxide, titanium oxide, calcium oxide and magnesium oxide.

4. The ceramic filtration membrane according to the preceding claim, **characterized in that** the metal oxide is silicon oxide, and represents a percentage by weight of 3%-10% with respect to the total weight of the porous support (1).

5. The ceramic filtration membrane according to the preceding claim, **characterized in that** the silicon oxide is obtained from clay.

6. The ceramic filtration membrane according to the preceding claim, **characterized in that** the clay used is illite.

7. The ceramic filtration membrane according to claim 4, **characterized in that** the silicon oxide is obtained from colloidal silica.

8. The ceramic filtration membrane according to claim 1, **characterized in that** the porous support (1) additionally has aluminum hydroxide AlO(OH) in the composition thereof.

9. The ceramic filtration membrane according to the preceding claim, **characterized in that** aluminum hydroxide AlO(OH) represents a percentage by weight of 2%-3% with respect to the total weight of the porous support (1).

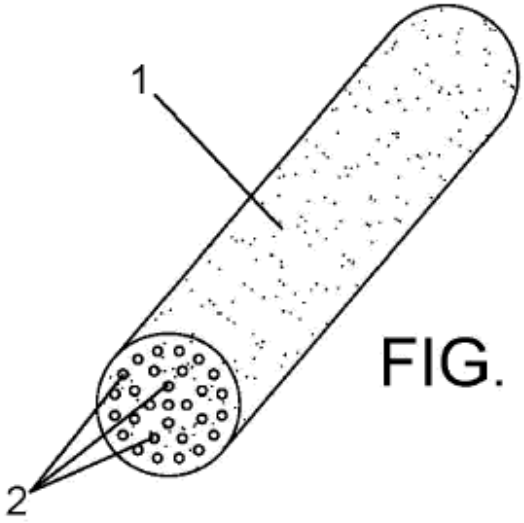


FIG. 1

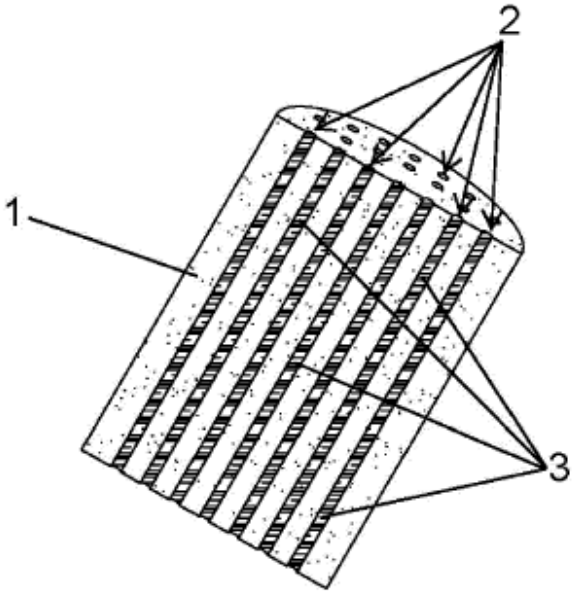


FIG. 2

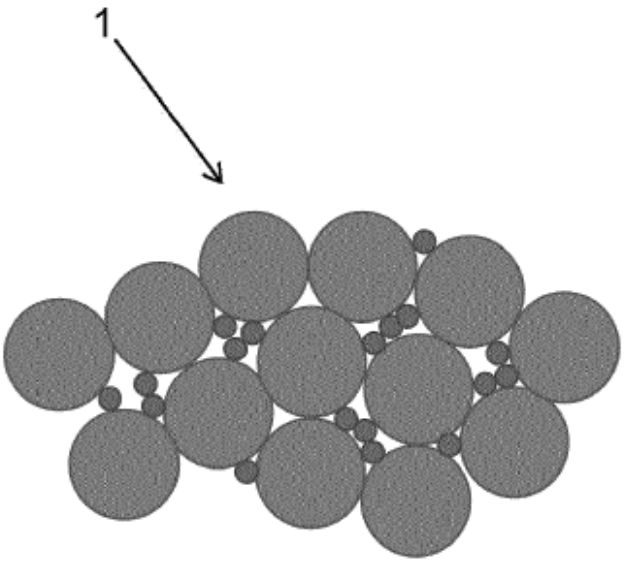


FIG. 3