



UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA METAL·LURGICA

PROGRAMA: TECNOLOGÍA DE MATERIALS

BIENIO: 2001-2003

CO-DIRECTORES: DR. FERRAN ESPIELL ÁLVAREZ
DRA. MERCÈ SEGARRA I RUBÍ
DR. ALBERTO CALLEJA LÁZARO

**“SÍNTESIS DE CERÁMICOS TECNOLÓGICOS
MEDIANTE MÉTODOS DE COMBUSTIÓN DE
GELES DE ACRILAMIDA”**

Memória presentada por :

D. Javier García Capdevila

Para optar al grado de Doctor por la

Universitat de Barcelona.

Barcelona, Febrero de 2007

Capítulo 6.- GELES DE POLIACRILAMIDA.

Pese a las ventajas que introduce el método de combustión de geles de acrilamida, existe un factor que complica la utilización de esta técnica a gran escala. Nos referimos a la alta toxicidad que presenta tanto la acrilamida como la N,N'-metilendiácridamida. Ambas pueden producir efectos nocivos sobre el sistema nervioso, especialmente bajo condiciones de exposición prolongada. El envenenamiento por estas sustancias puede dar lugar a insensibilidad en las extremidades, entumecimiento, pérdida de reflejos, etc. Asimismo se ha demostrado que la acrilamida induce cáncer y desórdenes reproductivos en animales de laboratorio.

La absorción de la acrilamida se produce rápidamente a través de la piel. Dado que la acrilamida tiende a sublimar, puede llegarse fácilmente a la inhalación de sus vapores y la consiguiente intoxicación.

Todos estos inconvenientes son fácilmente evitables en un laboratorio químico donde, en mi opinión, las medidas de seguridad suelen ser más efectivas y cumplirse en mayor medida que en un entorno industrial donde además, los volúmenes y cantidades implicadas en el proceso son sensiblemente mayores. Esta relativa seguridad unida a la rapidez del proceso de gelificación y la gran variedad de condiciones experimentales que soporta el sistema justifican su utilización en el estudio de las síntesis por combustión de geles. Ahora bien, a mayor escala, el peligro potencial al que un operario está sometido aconseja

sustituir la acrilamida por un monómero más seguro. Debemos buscar un sustituto capaz de formar geles, con poros nanométricos y que pueda obtenerse en un amplio abanico de concentraciones y pH. Para no introducir iones no deseados en el medio, es esencial que el monómero sea una cadena hidrocarbonada (C, H, N, O), o a lo sumo con átomos que puedan eliminarse en forma gaseosa durante la combustión como por ejemplo el nitrógeno. También debe formar los geles de la forma más rápida posible, de cara a agilizar el proceso. En cuanto a los gases de combustión producidos durante la calcinación del gel, interesa que sean lo más inocuos posible. Buscaremos sustancias que no contengan azufre, cloro o similares.

Semejante cúmulo de requisitos nos llevan a probar monómeros que se utilizan habitualmente en la industria alimentaria como espesantes o gelificantes. Se ha probado la obtención de geles de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, etilcelulosa, incluso gelatinas alimentarias como la pepsina o el xantogel, pero los resultados no han sido satisfactorios, bien porque la gelificación no se da o sólo ocurre para condiciones muy concretas. Además, en la mayoría de los casos, la formación del gel necesita de varios días para llevarse a cabo completamente, para muestras de pequeño volumen.

Tras ampliar el campo de búsqueda de candidatos nos encontramos que la poliacrilamida (PAA), un copolímero de acrilamida y bisacrilamida que se encuentra disponible en el mercado, podría ofrecer los mismos resultados que el monómero de partida minimizando los inconvenientes puesto que no resulta tóxica. En efecto, el alto peso molecular del producto evita la sublimación y por tanto la inhalación de los vapores perjudiciales. Al mismo tiempo la absorción cutánea resulta mucho más difícil y solamente se describen episodios de irritación dérmica debidos a exposiciones prolongadas. No se encuentran descritos en la bibliografía efectos crónicos ni carcinogénicos del material.

El proceso de gelificación de la poliacrilamida es ligeramente diferente del descrito para el monómero de acrilamida. En este caso no debemos utilizar ni reticulante ni iniciador puesto que el proceso de entrecruzamiento de las cadenas se inicia con la humectación del material. Así pues, basta con dispersar el producto, que tiene forma de polvo, con una fuerte agitación en el

seno de la disolución que contiene los cationes del óxido a formar. Inmediatamente tiene lugar un proceso de hidratación de la poliacrilamida, y un aumento considerable de la viscosidad del medio. En poco tiempo, generalmente menos de seis horas, el conjunto de partículas hidratadas e independientes que se han dispersado pasa a ser una única entidad con consistencia elástica. Este gel puede ser tratado de forma idéntica a los geles de acrilamida procesados hasta el momento.

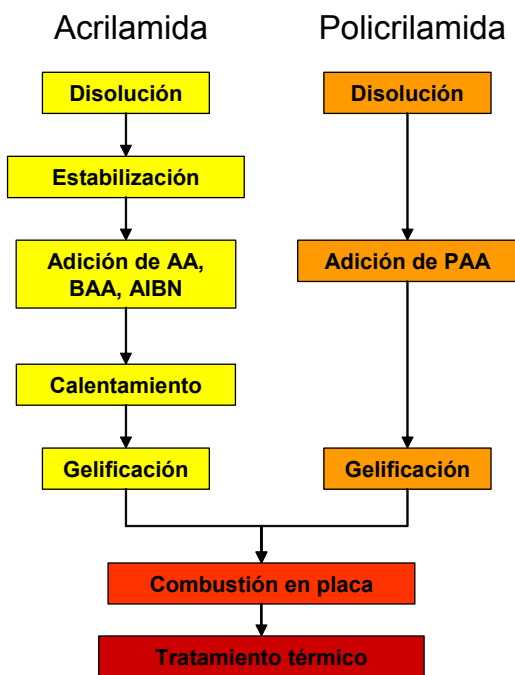


Figura 6-1 .- Esquema simplificado de los procesos de síntesis con AA y PAA.

6.1 Obtención de CeO₂ vía poliacrilamida.

Con el objeto de analizar la viabilidad del uso de geles de poliacrilamida se intenta la obtención del óxido de cerio nanoestructurado. A tal efecto se prepara una disolución 0,5 M en cerio a partir de la disolución con ácido nítrico del óxido correspondiente.

El primer paso consiste en encontrar la relación PAA-disolución óptima para que el gel generado contenga toda la disolución. En el caso que se dé un déficit de PAA no conseguiremos incluir toda la disolución en el gel, disminuyendo el rendimiento del proceso, mientras que en caso contrario, es decir introduciendo en el proceso un excedente de polímero, podemos tener problemas de combustiones excesivamente energéticas. Recordemos que los nitratos

presentes en el medio pueden actuar como oxidante del combustible que representa la materia orgánica.

Se ensayan gelificaciones con un 5, 10 y 25 % (p/v) de PAA. Se observa que en el caso del 10 % aproximadamente la mitad de la disolución queda como sobrenadante mientras que para el 25 % se tienen problemas para incluir toda la PAA de forma que se moje de forma homogénea por la disolución. Para afinar el porcentaje de polímero a añadir ensayamos a continuación relaciones del 15, 17,5, 20 y 22,5 % (p/v) resultando elegida la del 20 % como porcentaje idóneo.

Una vez obtenido el gel de forma apropiada, el siguiente paso es su calcinación. Para optimizar esta etapa se definen dos procesos de combustión:

- Calcinación directa: Se calienta el gel obtenido directamente sobre una placa calefactora y se eleva la temperatura de la muestra hasta que se produce la autocombustión.
- Secado y calcinación: Previamente a la introducción del gel en la mufla, se procede a su secado a 100 °C en una estufa y al posterior triturado del material resultante.

Aunque en el segundo proceso se introducen más etapas de procesado, es interesante contemplarlo puesto que nos permitirá, primero estabilizar el precursor, puesto que eliminamos el disolvente donde puede evolucionar, y finalmente, tener unas condiciones de calcinación más precisas y controladas que en la calcinación directa, donde el reto reside en provocar una combustión lo más homogénea posible.

Lamentablemente, la calcinación del gel seco y triturado no resulta viable en la práctica, debido a la gran cantidad de nitratos presentes en el medio y que producen una combustión demasiado violenta del material observando en determinados casos incluso la deflagración del mismo. Esto lo hace inadecuado para la obtención de material a media y gran escala. Por su parte, la combustión en la placa se realiza de forma más gradual, con eventual

generación de pequeñas bengalas cuyo mayor inconveniente es el de provocar que fracciones del material escapen del reactor a la atmósfera.

6.2 Caracterización del CeO_2 .

6.2.1 Difracción de Rayos X.

En la página siguiente se aprecian los diagramas de difracción de rayos X para tres muestras obtenidas a partir de diferentes concentraciones de la disolución inicial: 0,5; 2 y 6 M, que prácticamente se corresponde con la concentración de la disolución saturada de Ce. En ellos se aprecia, como era de esperar pues se trata de un óxido sencillo y estable, únicamente la fase fluorita y el ensanchamiento típico de picos atribuible a partículas de muy pequeño tamaño.

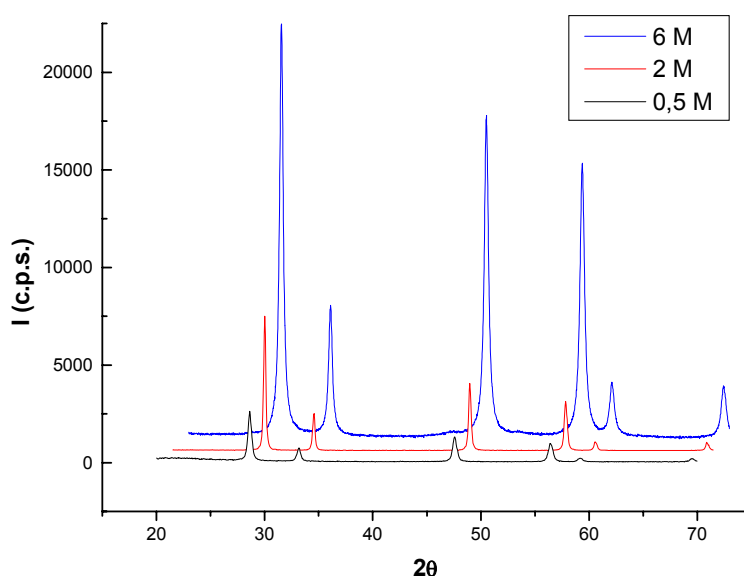


Figura 6-2.- DRX de CeO_2 para diferentes concentraciones.

Cabe destacar que incluso para la disolución saturada no se aprecian impurezas ni restos de carbono. Se ha conseguido multiplicar la concentración y por tanto la productividad del método aproximadamente en un factor 10 sobre los rendimientos que proporciona la acrilamida. Esto se debe a que la formación de los geles de PAA se ve altamente favorecida con respecto a los de AA. Puesto que condiciones la composición de la disolución a gelificar no resulta crítica, no resulta necesario secuestrar los cationes ni controlar el pH. En estas condiciones, podemos trabajar con disoluciones más concentradas o a pH muy ácido puesto que la poliacrilamida gelificará independientemente del medio.

Para determinar si la variación de la concentración altera las propiedades estructurales del material así obtenido, se procede al ajuste de los espectros mediante el método de Rietveld que nos dará el parámetro de celda del óxido para compararlo con la bibliografía. También utilizamos el programa WinFit para obtener un valor de la anchura de pico a media altura, para poder aplicar la ecuación de Scherrer y obtener un diámetro medio de cristalito.

Tabla 6-1.- Parámetro de celda y tamaño de cristalito para CeO₂.

	a (Å)	d ^(hkl) (nm)					d ^{medio} (nm)
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	
Estándar 34-394	5,41134	-	-	-	-	-	-
0,5 M	5,4107 ± 0,0007	26,4	26,3	27,6	28,9	29,0	27,6
2 M	5,4100 ± 0,0004	52,1	49,3	52,0	54,8	48,4	51,3
6 M	5,4122 ± 0,0001	22,	20,4	20,9	20,4	20,3	20,9

Como se aprecia en la tabla anterior, la correspondencia entre los parámetros de celda tabulados en la ficha de difracción n° 34-394, utilizada como referencia y los resultados experimentales es muy buena. Asimismo, los datos extraídos de Scherrer, aunque no muestran una tendencia clara, son comparables en todo momento a los obtenidos mediante combustión de geles de acrilamida.

A continuación se muestra un ejemplo de ajuste por Rietveld y otro de obtención de FWHM a partir de los espectros de difracción.

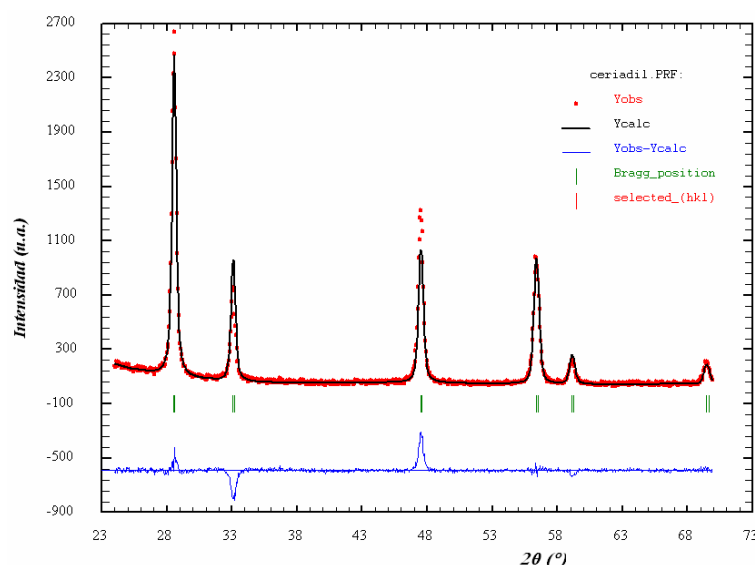


Figura 6-3.- Ajuste Rietveld para el parámetro de celda. FullProof.
Factores de acuerdo: $\chi^2 = 2,37$, $R^{bragg} = 8,89$

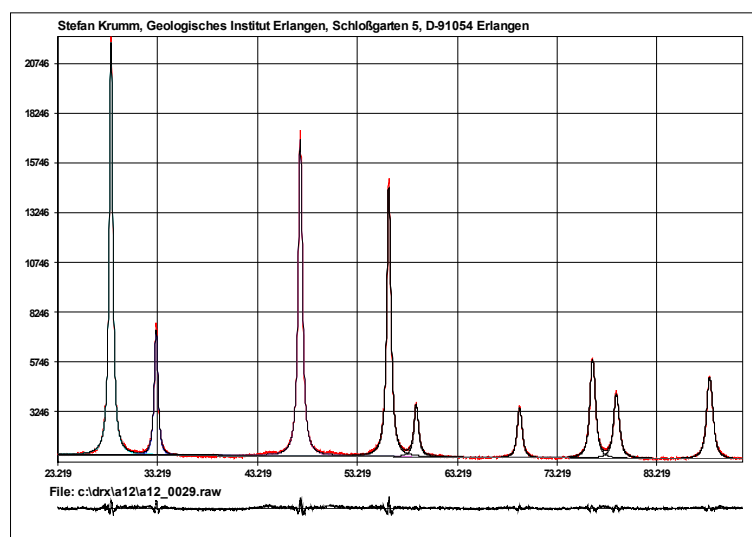


Figura 6-4.- Ajuste con WinFit para FWHM.

El hecho que no se detecte efecto de la concentración de la disolución en el proceso de síntesis permitirá trabajar a mayores concentraciones de soluto sin que el proceso ni el producto se vean afectados, optimizando por tanto la síntesis.

6.2.2 Microscopia electrónica de barrido.

Con objeto de caracterizar la morfología de las partículas y agregados y poderlas comparar con sus análogas sintetizadas por acrilamida, se han realizado distintas series de micrografías SEM para las tres muestras.

Tal y como se puede observar en las figuras 6-5, 6-6 y 6-7, el diámetro de los poros generados en los agregados policristalinos parece aumentar ligeramente al aumentar la concentración. Probablemente, este efecto sea debido a que el aumento en la viscosidad de la disolución, cuando en ésta se ha evaporado la mayor parte del disolvente, es mayor para concentraciones altas. Este hecho provoca que la burbuja generada sea más resistente pudiendo alcanzar diámetros mayores antes de romperse.

Comparando estas micrografías con las realizadas para los geles de acrilamida apenas se observan diferencias resaltables. Podemos concluir de las medidas de tamaño de cristalito y de la observación morfológica de los agregados que los productos producidos por AA y por PAA son análogos y que, por tanto, la

modificación propuesta no altera significativamente las características del material.

Por lo que respecta a la escalabilidad del proceso, el hecho que debamos pasar por una etapa más o menos rápida de gelificación, impedirá que al trabajar a gran escala se pueda llevar a cabo un proceso en continuo. Sin embargo, sí se puede especular con que se pueda realizar una producción por lotes o incluso en semi-continuo si se dispone de un horno alimentado por cinta transportadora. La baja toxicidad de la poliacrilamida la hace un candidato ideal para ser manipulada por los operarios y una buena opción de cara a sustituir a la acrilamida sin perder los beneficios que otorga la técnica de combustión de geles.

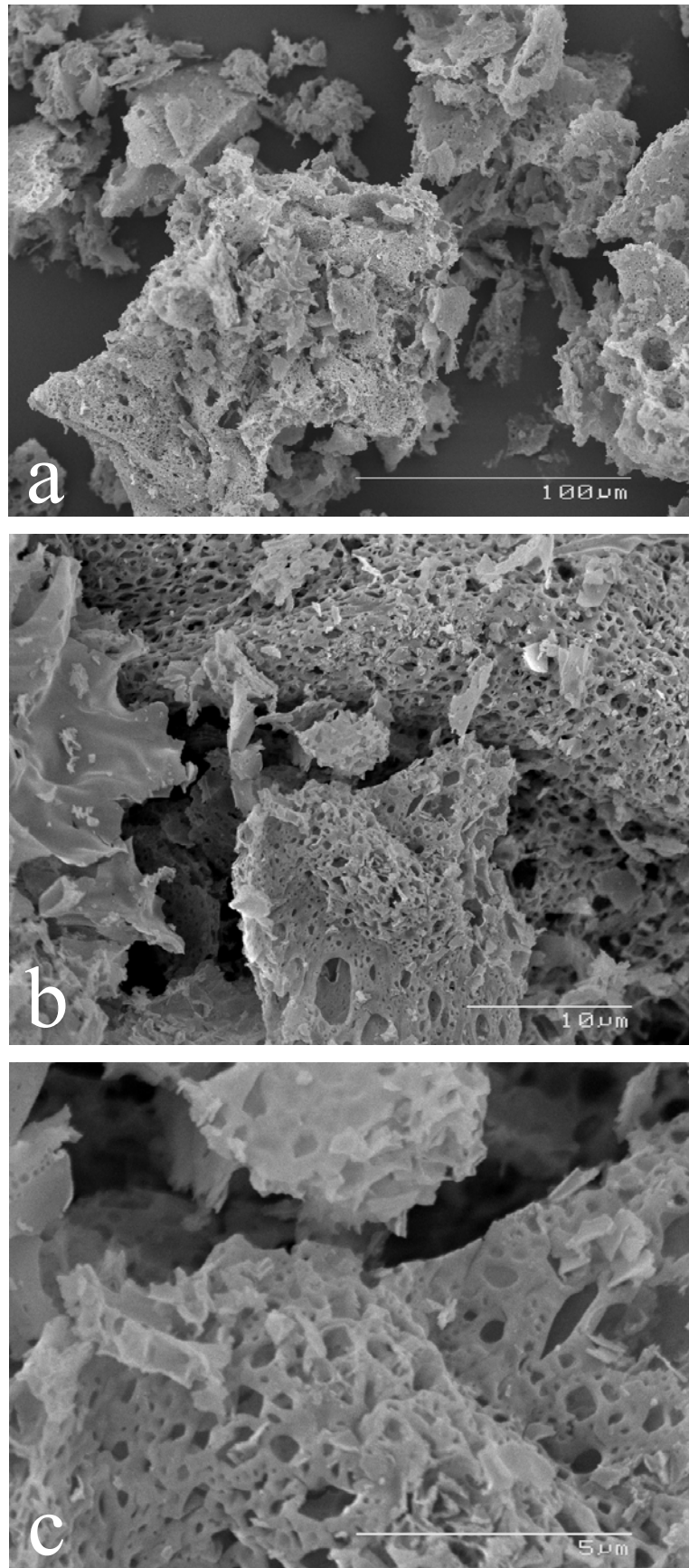


Figura 6-5.- Micrografías SEM para CeO₂ 0,5 M a) x500 b) x3000 c) x 10000.

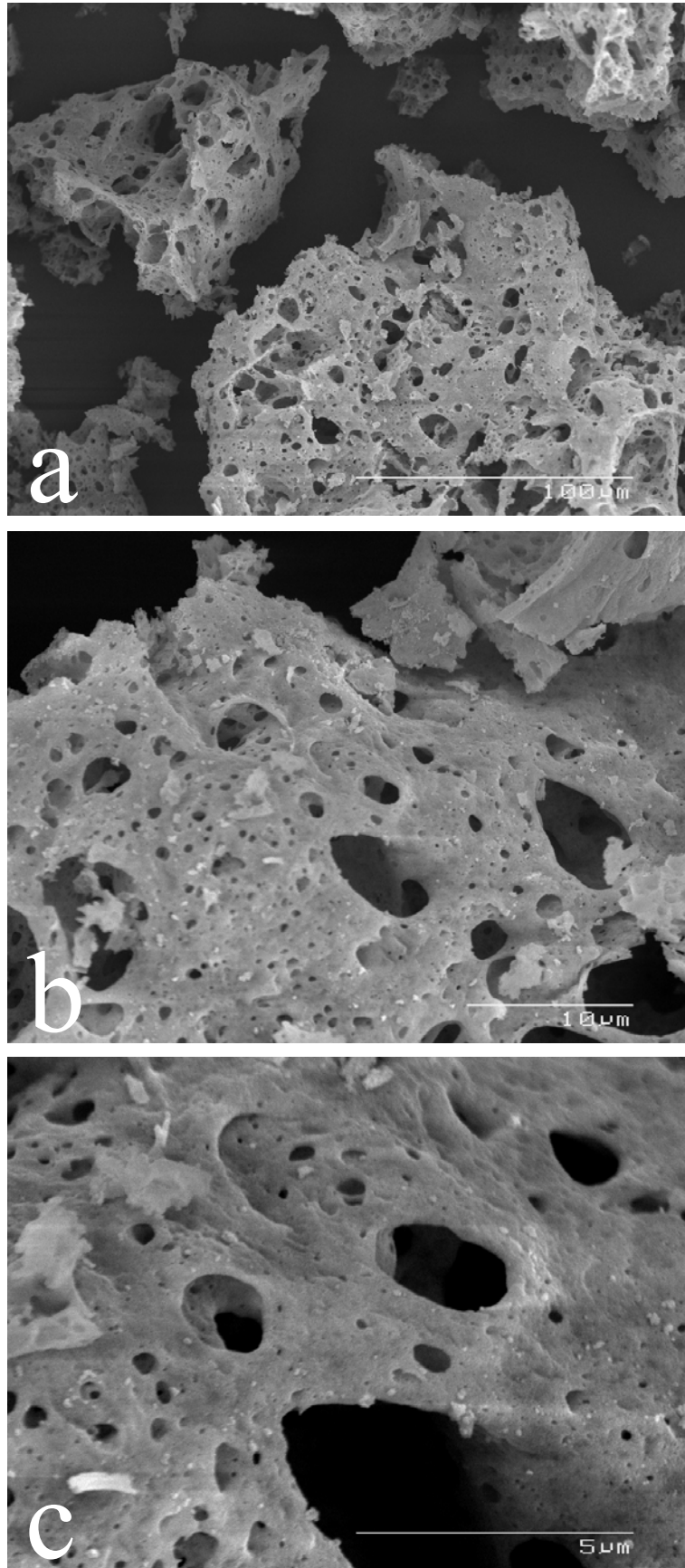


Figura 6-6.- Micrografías SEM para CeO₂ 2 M a) x500 b) x3000 c) x 10000.

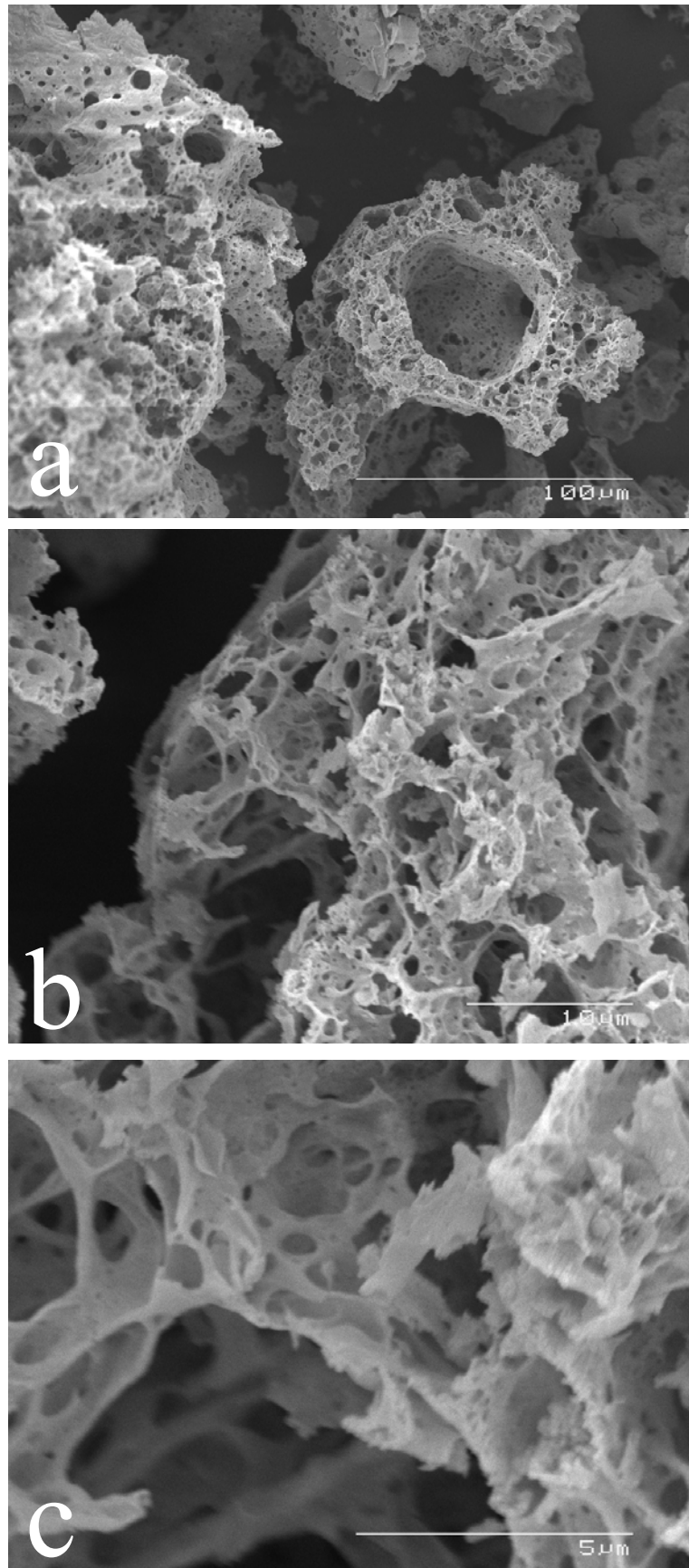


Figura 6-7.- Micrografías SEM para CeO₂ 6 M a) x500 b) x3000 c) x 10000.

6.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.

Como en casos anteriores, para caracterizar la partícula obtenida recurrimos a la observación directa mediante microscopía electrónica.

En las figura 6-8 a 6-10 se presentan aglomerados típicos obtenidos para la muestra de alta concentración (6M). Se comprueba mediante difracción de electrones que el cúmulo está formado únicamente por partículas de óxido de cerio (6-8b). Éstas presentan, en general, una distribución de tamaños más estrecha (6-8c y 6-10b) que la obtenida en la combustión de los geles de acrilamida; así como un tamaño centrado sobre los 20 nm, en concordancia con los datos de DRX. En las micrografías a mayores aumentos se observa, además un alto grado de sinterización entre las partículas (figuras 6-8d y 6-9). En todos los casos, las partículas aparecen facetadas y equiaxiales.

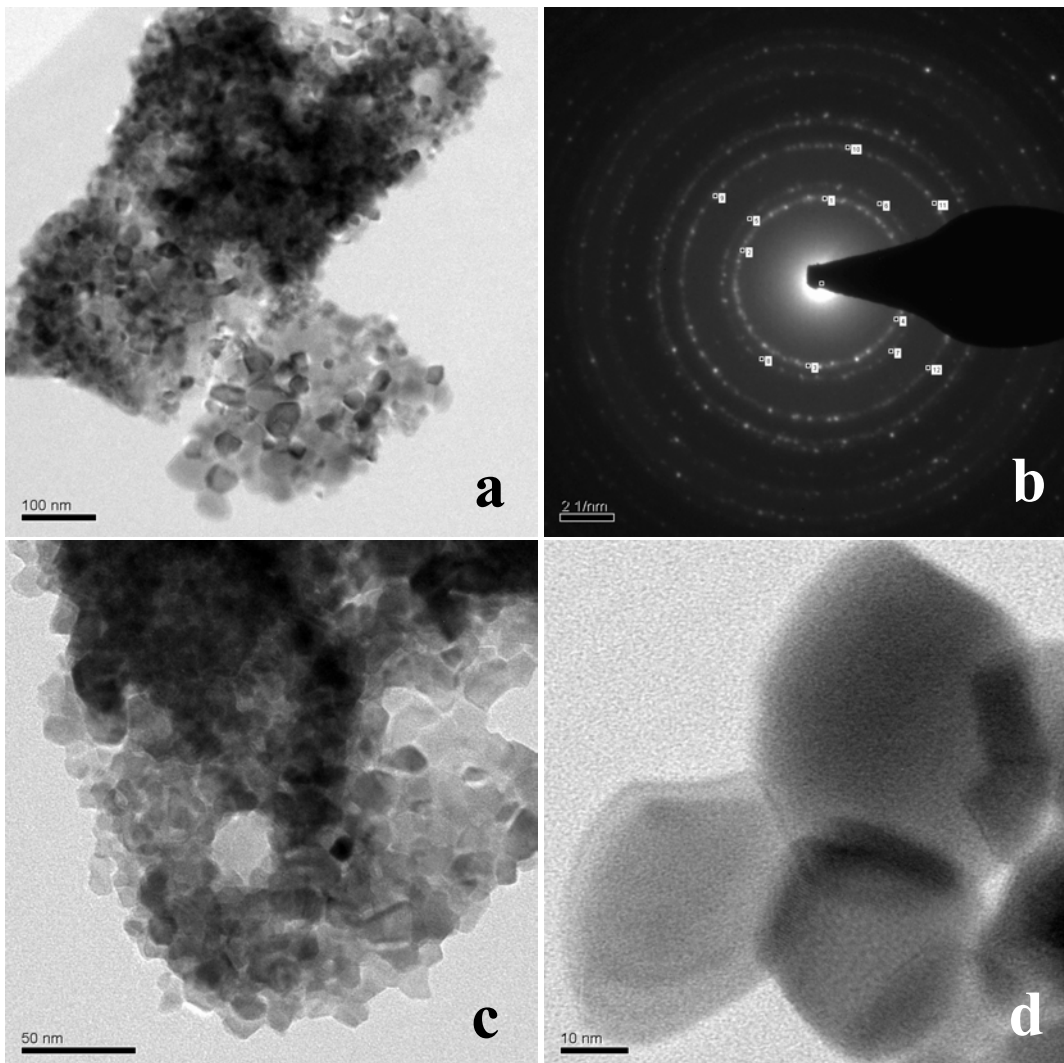


Figura 6-8 .- (a) Agregado típico para muestra PAA-6M. x 31000. (b) Difracción de electrones para la muestra. (c) Detalle del aglomerado. x72000. (d) Morfología y agregación de las partículas. x350000.

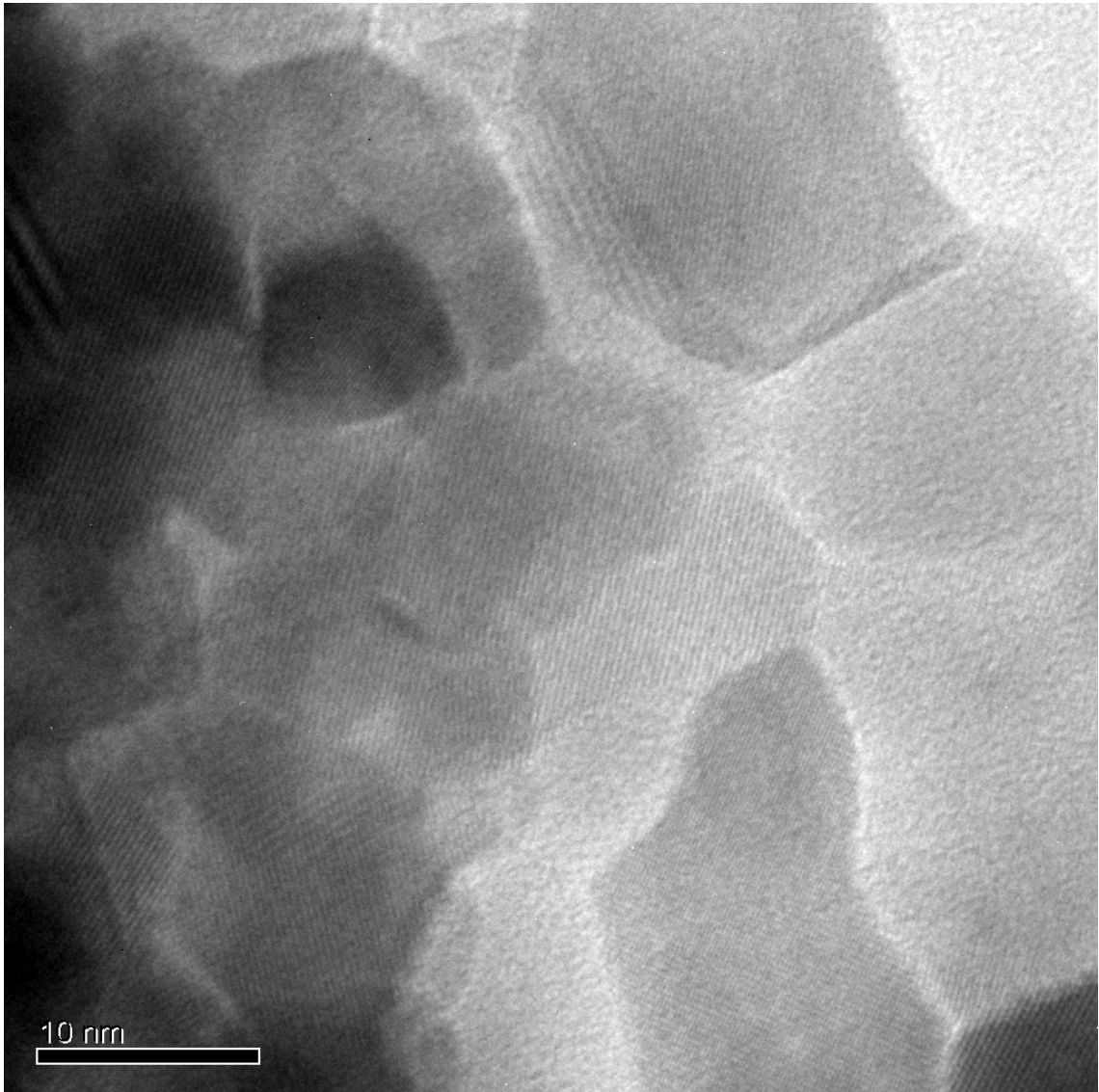


Figura 6-9.- Micrografía de alta resolución (HRTEM) para la muestra PAA-6M. Se aprecian las diferentes orientaciones de los planos atómicos en algunas partículas.

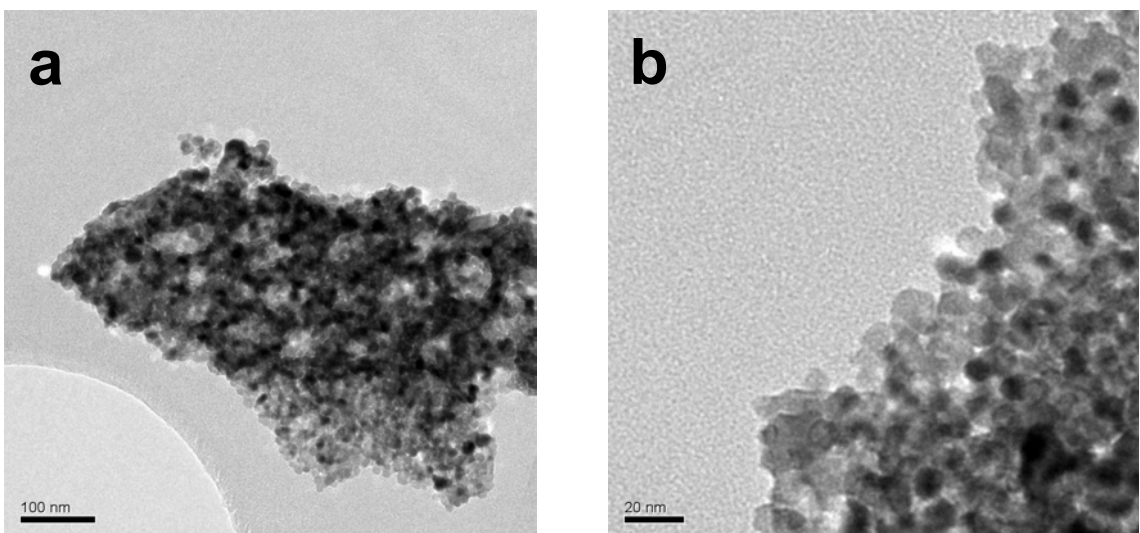


Figura 6-10.- (a) Agregado típico para muestra PAA-6M. x 31000. (b) Detalle del aglomerado. X97000.

