



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 7.- SÍNTESIS POR SPRAY-PIRÓLISIS.

En el capítulo anterior se ha propuesto la sustitución del monómero de acrilamida por razones de seguridad. El hecho de trabajar con geles de poliacrilamida nos obliga a una producción por lotes. Esta metodología puede ser adecuada para la síntesis de productos con un alto valor añadido y de los que no se deben fabricar grandes cantidades, como puede ser el caso del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Para fabricación de óxidos a mayor escala debemos buscar un método en continuo que rentabilice al máximo tiempos y costes de proceso, a la vez que minimice el contacto con las sustancias nocivas como la acrilamida.

Se propone utilizar una adaptación de los procesos de *spray-pirólisis* que se han desarrollado ampliamente en la industria cerámica en general, así como para la síntesis de fluoritas dopadas^{1,2}. Se supone, y así se encuentra descrito, que las técnicas de combustión de geles y de spray pirólisis rinden resultados análogos³. A grandes trazos, el proceso consiste básicamente en proyectar una disolución a través de una llama, lo que provoca la evaporación del disolvente y la precipitación del óxido de interés. Para el caso de obtención de nanopartículas, la principal dificultad reside en el hecho de atomizar suficientemente la disolución de partida, ya que el tamaño final de partícula se relaciona directamente con el de la gota que se evapora. La solución más frecuente consiste en provocar un spray de la disolución mediante ultrasonidos^{4,5,6}, controlando el diámetro de gota con la frecuencia de

sonicación. Este spray es llevado, mediante un gas portador, hacia una boquilla donde se mezcla con un gas oxidante y otro combustible y que alimentan la llama que producirá la evaporación del disolvente. La dificultad de este método radica en evitar la coalescencia y agregación de las nanogotas, así como en producir y conducir hacia la llama un elevado número de éstas para que la cantidad de óxido producida sea relevante.

El proceso estudiado en nuestro caso, pretende superar las limitaciones de la generación de gotas mediante ultrasonidos y, a la vez, eliminar el riesgo que conlleva la manipulación de la acrilamida. Nos basamos en una boquilla de aire comprimido que espraya la misma disolución utilizada para la formación de geles de acrilamida. Se genera una colección de gotas, no necesariamente nanométricas, en un reactor calentado por una corriente de aire proveniente de una cámara de resistencias. En este momento se provoca la evaporación del disolvente y la gelificación de la acrilamida. Si la temperatura del reactor es suficiente, puede darse la autocombustión de la acrilamida, que actúa como combustible, generando las mismas partículas nanométricas que en el caso de la combustión de los geles descrita con anterioridad.

Las ventajas que proporciona esta manera de trabajar son diversas. Por un lado, el hecho de utilizar una boquilla de aire comprimido para generar el spray, permite alimentar caudales de disolución mucho mayores que para el caso de atomización por ultrasonidos. Por otra parte, se pueden utilizar dosificadores para generar la disolución de partida, minimizando el contacto con la acrilamida al que se ve sometido el personal. A priori, podría parecer que el sistema es menos favorable energéticamente, ya que debemos calentar el aire de entrada hasta provocar la combustión de la materia orgánica. Este inconveniente puede ser minimizado mediante un buen aislamiento térmico de la cámara de combustión de manera que todo el calor generado en la ignición del material se emplee en calentar y evaporar la disolución que va entrando. Idealmente el sistema podría ser tan autosostenido como en el caso de combustión en llama.

7.1 Montaje experimental.

Para probar la viabilidad del spray-pirólisis como método de fabricación se ha diseñado y construido el prototipo que se muestra a continuación.

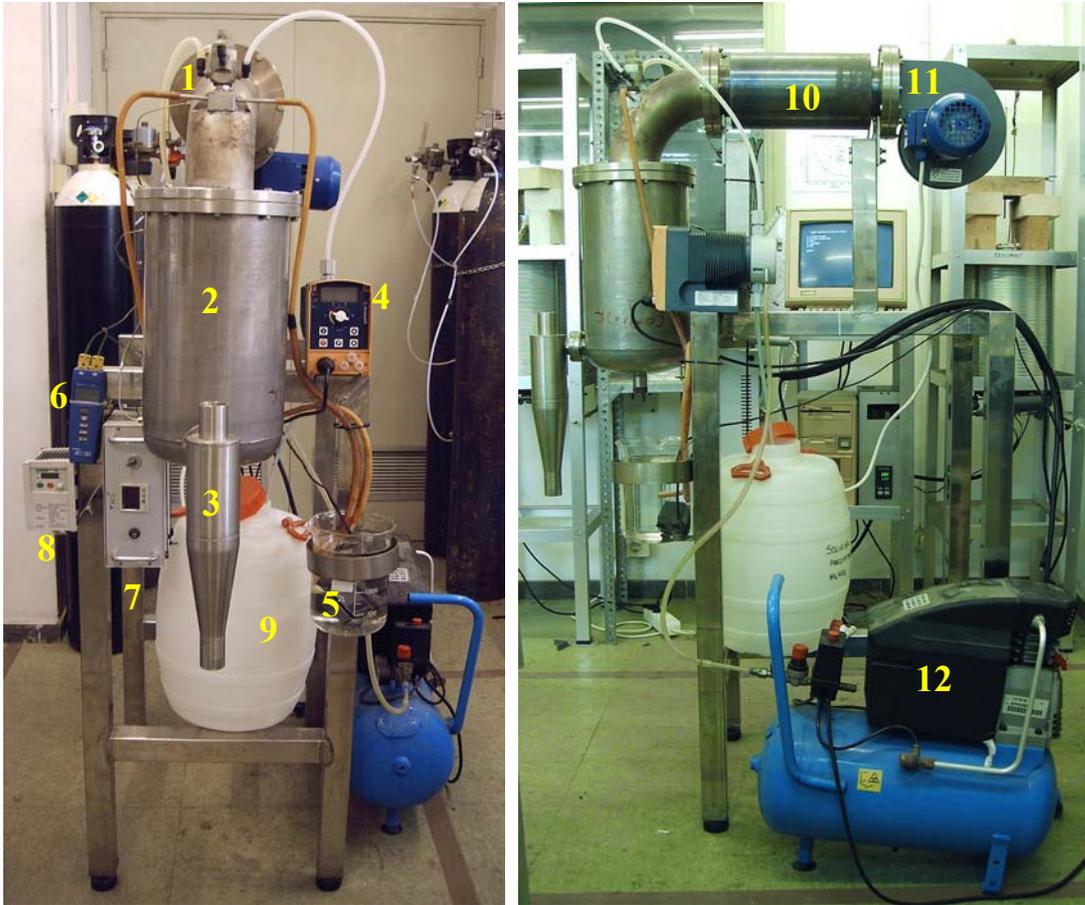


Figura 7-1 .- Prototipo de reactor de spray-pirólisis. (1) boquilla, (2) caldera, (3) ciclón, (4) bomba peristáltica, (5) bomba de refrigeración, (6) control de temperatura, (7) control de la cámara de resistencias, (8) control del ventilador, (9) depósito de la disolución, (10) cámara de resistencias, (11) ventilador, (12) compresor. El prototipo se muestra sin el aislamiento térmico para mayor claridad.

El montaje es relativamente simple. Consiste en un ventilador (ver figura 7- (11)) que introduce aire dentro de una cámara cilíndrica donde se aloja un bobinado de resistencias eléctricas (10). El aire así calentado se dirige hacia un codo de acero inoxidable donde se inserta la boquilla (1). La disolución así esprayada, se calienta, evapora, gelifica y quema en la caldera de reacción (2), recogiendo el producto final por la parte inferior del ciclón (3).

Seguidamente, pasamos a describir con mayor detalle los principales componentes del dispositivo.

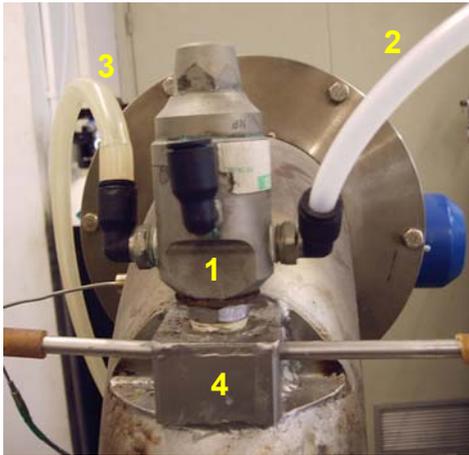


Figura 7-2.- Boquilla de esprayado.
(1) Nebulizador de la disolución,
(2) entrada de la disolución,
(3) entrada de aire comprimido,
(4) refrigerante.

Uno de los elementos primordiales del dispositivo es la boquilla. Así y todo, el único requisito imprescindible es que sea resistente a los ácidos. El tamaño de gota que se consigue al nebulizar no se considera relevante, ya que la obtención de nanopartículas se asocia a la combustión de la materia orgánica y no al secado de la propia gota. En principio podría utilizarse cualquier tipo de boquilla, teniendo en cuenta que para las gotas de mayor diámetro se

necesitan condiciones más energéticas para que se de la autoignición, es decir, necesitan evaporar más disolvente en el mismo tiempo que una gota de menor tamaño.

En nuestro caso el spray se forma por combinación en una cámara de mezcla (ver figura 7-2(1)) de un flujo de aire comprimido (3) y de la disolución que contiene los cationes estabilizados y la acrilamida (2).

La boquilla, de *Spraying Systems*, produce un cono completo de gotas, de la disolución. Ésta está propulsada mediante una bomba de diafragma *Prominent* modelo Gamma/L que ofrece un caudal máximo de 32 l/hora (o una presión máxima de 17,5 bar), regulable de forma continua.



Figura 7-3.- Compresor de aire.



Figura 7-4.- Bomba de diafragma.

El aire comprimido que forma el spray proviene de un compresor estándar con posibilidad de regulación tanto del caudal como de la presión de salida.

En los primeros ensayos, la boquilla se insertaba directamente sobre el codo metálico. En condiciones de operación, el aire caliente termina por elevar la temperatura del codo. Al ser buen conductor térmico, este calentamiento se traslada hasta la boquilla, que a su vez calienta la fracción de disolución que se encuentra a punto de ser esprayada. Se produce en estos casos la formación del gel dentro de la boquilla, obturándola y deteniendo por tanto el proceso. Nos vemos obligados a diseñar un pequeño refrigerante para mantener la boquilla fría en todo momento (ver figura 7-2 número 4). El cabezal de la boquilla se enrosca en una pieza hueca por donde se hace circular agua fría mediante una pequeña bomba. Tras esta modificación no se han producido más inconvenientes de gelificación en la boquilla.

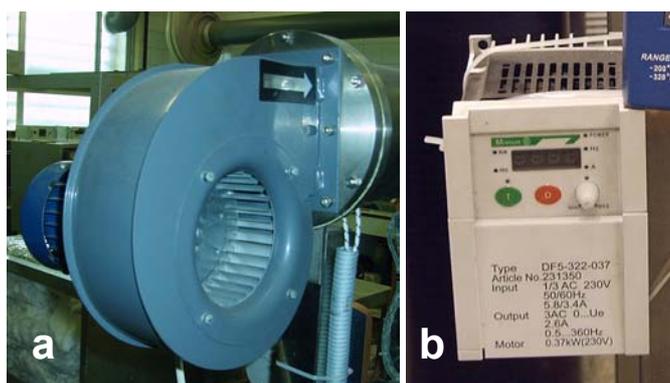


Figura 7-5 .- Generador de la corriente de aire. (a) Ventilador, (b) controlador del ventilador.

El aire caliente que evaporará la disolución se origina con un ventilador S&P modelo CMB/2-150/050. Es un motor monofásico de 0,25 kW que genera un caudal máximo de 870 m³/h a 2800 r.p.m. (ver figura 7-5(a)). Semejante caudal se demuestra excesivo por dos motivos: en primer lugar, el paso de tan gran volumen por la cámara de resistencias resulta demasiado rápido y no puede efectuarse la transmisión de calor de forma adecuada. El resultado es un aire demasiado frío para producir la combustión de acrilamida. Debemos elevar la temperatura de la cámara de resistencias en exceso para conseguir una temperatura razonable en la cámara de reacción, produciéndose un rápido deterioro de las resistencias. El otro factor que desaconseja trabajar con

caudales de aire elevados es el hecho que las nanopartículas se ven arrastradas por el gas portador y no se separan en el ciclón como se pretendía.

Para paliar este inconveniente, se conecta el ventilador a un regulador (Moeller DF5-322-037, ver figura 7-5(b)). Esto nos permite seleccionar a voluntad el régimen de giro del motor, reduciendo el caudal y por tanto la velocidad del aire a calentar.

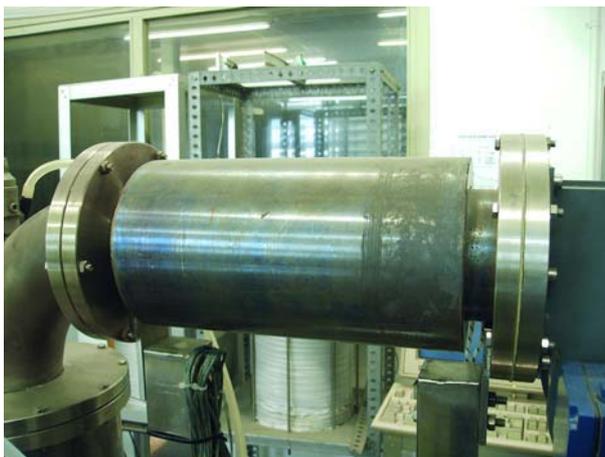


Figura 7-6 .- Cámara de resistencias. Se omite el aislamiento térmico para mayor claridad.

La construcción de la cámara de resistencias comienza por el bobinado de 10 Ω de hilo resistivo (Kanthal A1, 1 mm de diámetro, $\rho = 1,85 \Omega/m$). Las espiras presentan una luz de 0,5 cm y se distribuyen homogéneamente a lo largo de toda la bobina. Ésta, a su vez, se enrolla sobre un soporte de mica en forma de cruz, se introduce dentro de la cámara propiamente dicha y tras realizar las conexiones eléctricas pertinentes, se aísla con manta refractaria para evitar las fugas de calor al exterior. El sistema montado se puede ver en la figura anterior.

El control de la temperatura de calcinación se lleva a cabo mediante un controlador *Fuji pxw4* (ver figura 7-7(a2)) que permite la utilización de rampas y programas de temperatura definidos por el usuario. El termopar de control (T_R , figura 7-7(b)) se sitúa en el codo, antes de la salida del spray para conocer con exactitud la temperatura de la corriente de aire caliente que evaporará la disolución. Se emplazan dos termopares de lectura (T_1 y T_2) para poder monitorizar la temperatura en las zonas superior e inferior de la caldera. Esta

información nos permite conocer, comparando con T_R , en qué momento comienza la combustión del material.

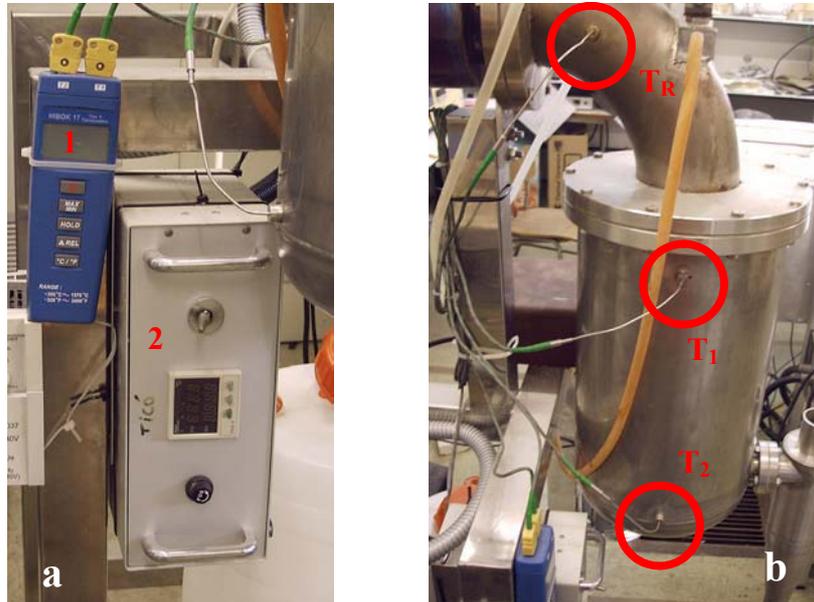


Figura 7-7.- Control de la temperatura. (a1) Lectores de temperatura en la caldera, (a2) controlador de la temperatura de combustión. (b) Termopares de control.



Figura 7-8 .- Ciclón colector del producto final.

La colección del producto final se realiza mediante un separador tipo ciclón. Debido al minúsculo tamaño de partícula generado, no podemos considerar la separación mecánica como la mejor de las opciones. Seguramente sería mejor opción un filtro de mangas, pero produce una gran sobrepresión sobre el sistema y el aire caliente rebota hacia el interior del sistema. Más adecuada aún sería la utilización de un separador de tipo electrostático, pero debido a las pequeñas dimensiones de la instalación no es viable instalar uno y confiamos en que el ciclón pueda separar las partículas mayores y los aglomerados de partículas.

7.2 Obtención de SDC. Resultados experimentales.

7.2.1 Difracción de Rayos X.

Tras los ensayos previos, solventados los problemas de gelificación en la boquilla y de falta de temperatura en la zona del codo, se procede al estudio de los parámetros de proceso. En concreto, se controla la concentración de la disolución, la temperatura a la salida de la boquilla, el caudal de aire y de líquido y la presión de salida del aire comprimido.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la zona de esprayado resulta demasiado fría, al principio únicamente conseguimos que la solución se caliente y gelifique en el fondo de la caldera. Al reducir la velocidad del aire de entrada, alcanzamos temperaturas superiores a los 300 °C y se pueden capturar algunas partículas en la zona de salida del ciclón. El análisis por difracción de rayos X de este polvo (Figura 7-9) demuestra que se trata de nitrato amónico⁷ más un fondo amorfo que no se identifica.

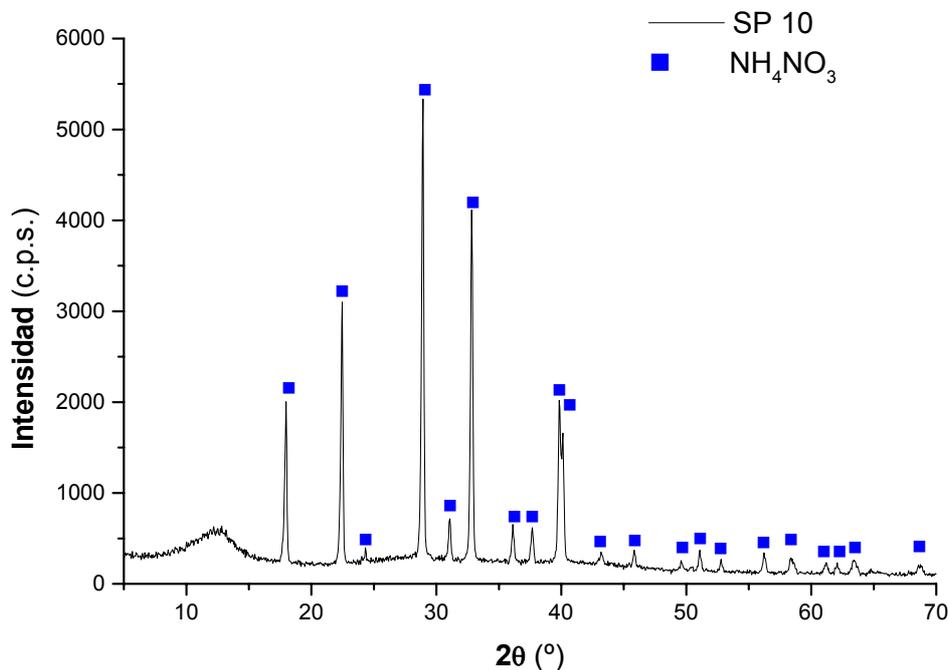


Figura 7-9.- DRX para disolución sin calcinar.

Lo que demuestra este gráfico es que la disolución se ha secado pero no ha tenido suficiente energía como para provocar la ignición del material. Debemos aumentar todavía más la temperatura de la zona donde la disolución se

encuentra con el aire caliente. La solución que proponemos es eliminar el aire comprimido ya que enfría substancialmente la mezcla de combustión. Se procede a un nuevo ensayo con las siguientes condiciones:

Tabla 7-1 .- Condiciones de obtención del SDC - SP24

Caudal de disolución:		12 l/h	
Compresor:		apagado.	
Ventilador:		1218 r.p.m.	
T_R^p :	493 °C	T_R^d :	490 °C
T_1^p :	339 °C	T_1^d :	354 °C
T_2^p :	208 °C	T_2^d :	190 °C

Donde el superíndice p indica las lecturas con el aparato estable pero sin la introducción de la disolución, mientras que el subíndice d se refiere al aparato en estado estacionario mientras se espraya la disolución.

El hecho que T_1^d sea ligeramente mayor que T_1^p parece indicar que existe una reacción exotérmica que calienta el sistema cuando está presente la disolución. En efecto, al estudiar el espectro de difracción de rayos X de la muestra obtenida en estas condiciones, nos encontramos con la aparición de una fase cúbica que se corresponde con la del $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ ⁸.

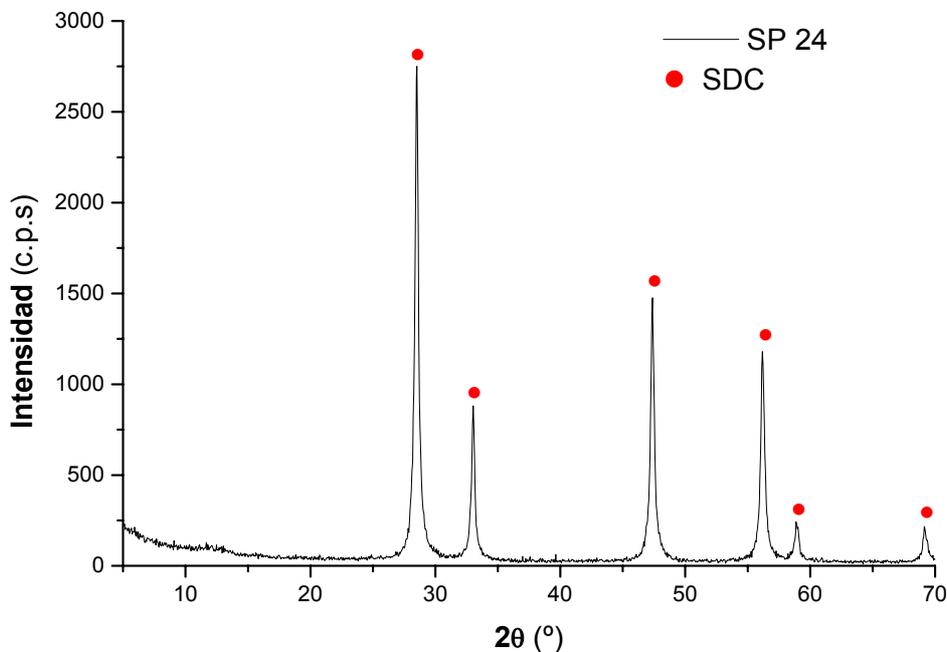


Figura 7-10 .- DRX para sdc obtenido por spray-pirólisis.

La determinación del diámetro de cristalito, a partir de los espectros de difracción de rayos X, mediante la técnica de Scherrer, muestra un tamaño cercano a los 30 nm. Este resultado es típico de las combustiones de geles de acrilamida mostradas con anterioridad.

Tabla 7-2 .- Diámetro de partícula para SP24 mediante Scherrer.

d (nm)	(hkl)				d ^{medio} (nm)
	(111)	(200)	(220)	(311)	
	26.9	25.3	26.2	26.9	26.3

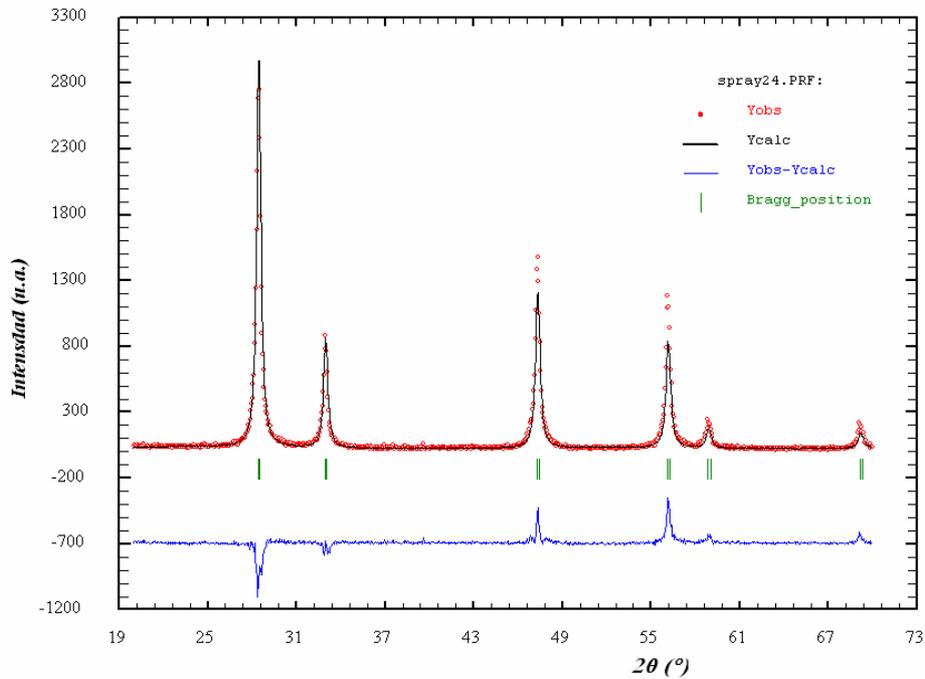


Figura 7-11 .- Ajuste Rietveld para la muestra SP24.

Para finalizar, se realiza un ajuste mediante el método de Rietveld para el espectro obtenido de la muestra SP24. El parámetro de celda resultante es de $a = 5,4313 \pm 0,0007 \text{ \AA}$. Según la ley de Vegard descrita en el capítulo 4.1.3.1, la composición del óxido se correspondería con $\text{Sm}_{0,18}\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{1,9}$. Tal y como se esperaba, la técnica de spray pirólisis puede ser una excelente vía de preparación de óxidos mixtos o precursores de los mismos de forma continua y en grandes cantidades.

7.2.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Para contrastar los resultados de DRX se recurre a la microscopía electrónica de transmisión.

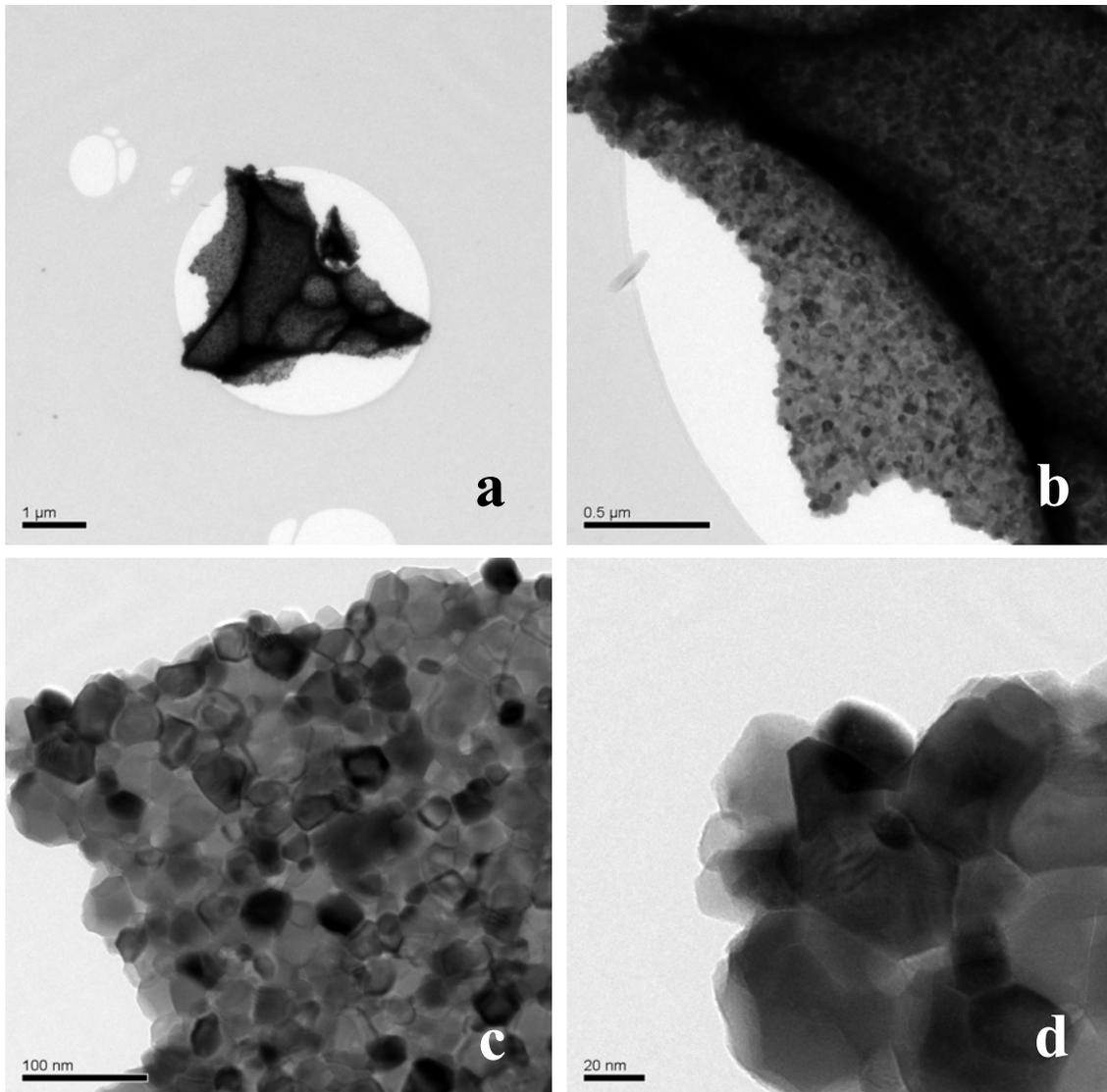


Figura 7-12.- Micrografía TEM de la muestra SP24. (a) x2050. (b) x9300. (c) x38000. (d) 97000.

En la figura anterior se muestra un cúmulo de partículas típico para la muestra SP24. De forma similar a la combustión de geles observamos películas muy finas de partículas de tamaño y morfología regular. Encontramos sinterizados de partículas equiaxiales y facetadas en torno a los 30 nm. Esta medida coincide con la calculada a partir de los datos de difracción de rayos X.

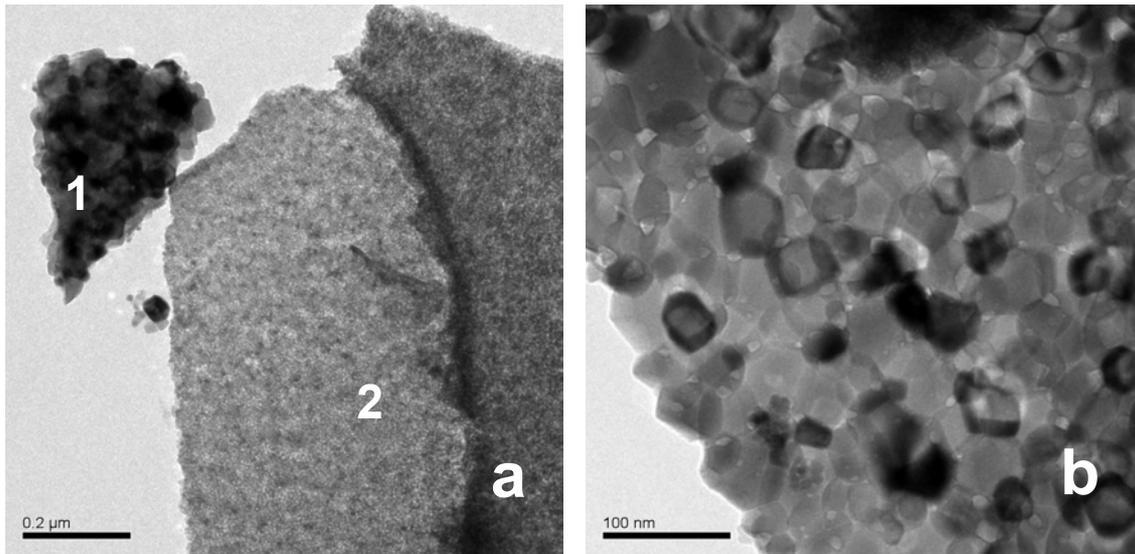


Figura 7-13.- Micrografía TEM de la muestra SP24, (a) x17500. (b) Región 1 de la figura 7-13a. x38000.

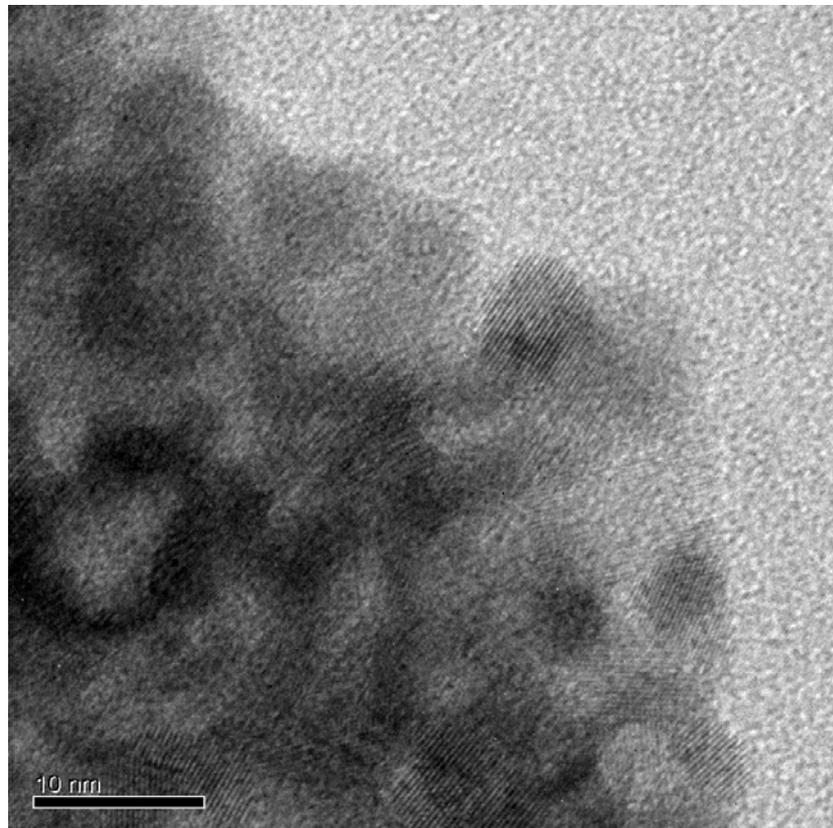


Figura 7-14.- Micrografía HRTEM de SP24, corresponde a la región 2 de la figura 7-13a. x350000.

Podemos ver en la figura 7-13, que también en este caso aparecen zonas con diferente tamaño de grano. La zona 1 de la micrografía 7-13a está constituida por partículas que se ajustan bien a la descripción anterior, mientras que en la zona 2 no se pueden diferenciar partículas aisladas únicamente y visualizamos una película muy fina de material. Para resolver las partículas individuales en

esta zona debemos captar la imagen a grandes aumentos. Como se puede apreciar en la figura 7-14, se trata de partículas con la misma morfología que las grandes pero con diámetros entre 5 y 10 nm. A destacar, la aparición de franjas paralelas en algunas partículas y que se corresponden con los diferentes planos atómicos. Esta dualidad de tamaños se repite por toda la muestra, tal y como se observa en la serie de micrografías siguientes, tomadas para otra fracción de SP24.

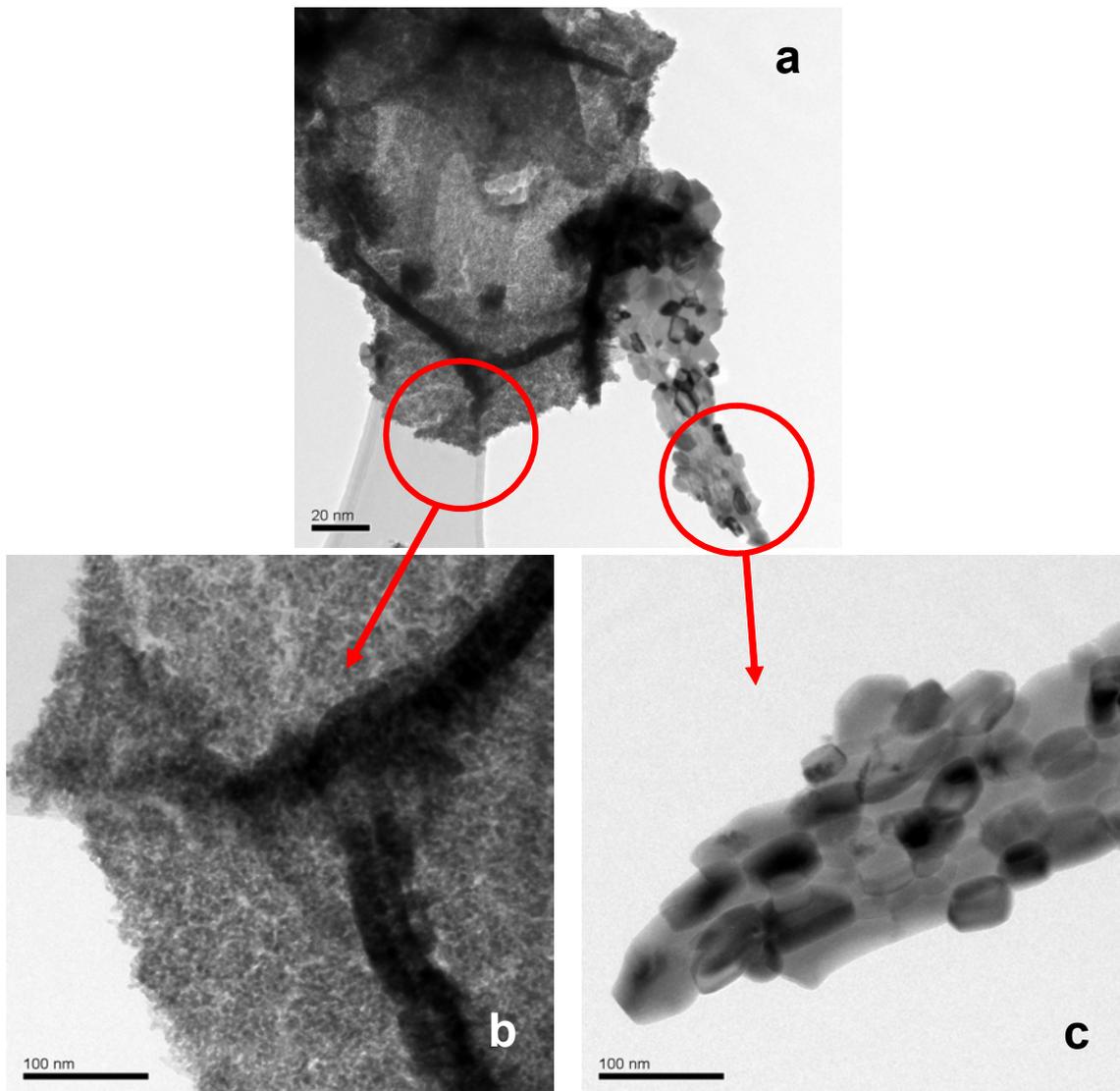


Figura 7-15.- Micrografía TEM para SP24. (a) x9300. (b) x38000. (c) x38000.

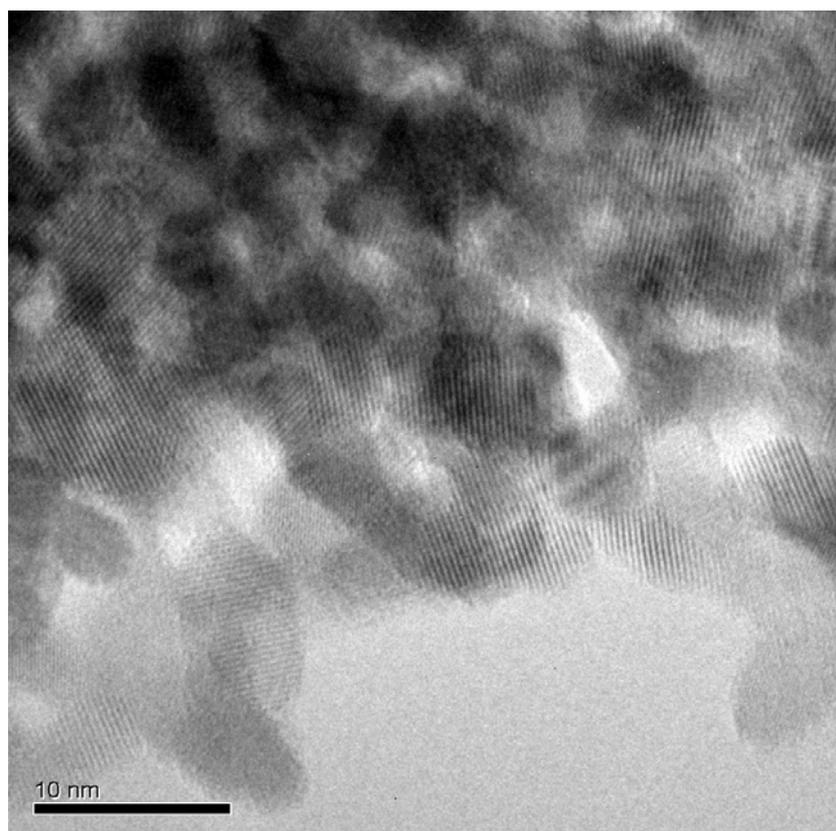


Figura 7-16.- Detalle de la micrografía 7-14b. x240000 .

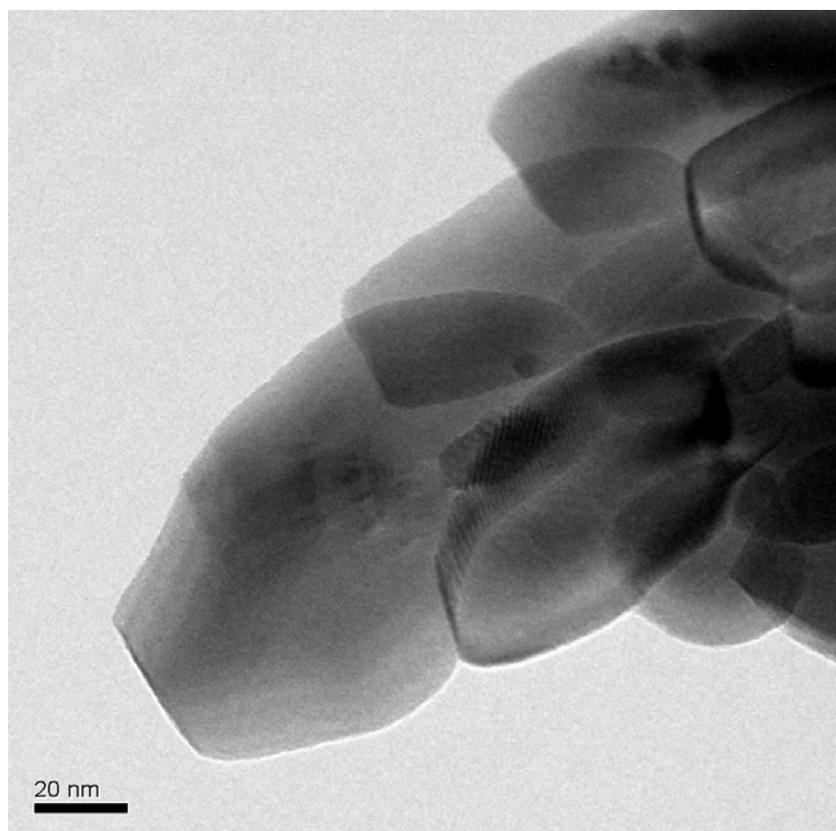


Figura 7-17.- Detalle de la micrografía 7-14c. x97000 .

7.2.3 Microscopía electrónica de Barrido.

Queda por comprobar si la morfología de los aglomerados de partícula generados por spray-pirólisis es similar a la obtenida mediante la combustión de geles. Al igual que en casos anteriores, utilizaremos la microscopía electrónica de barrido para caracterizar la mesoestructura.

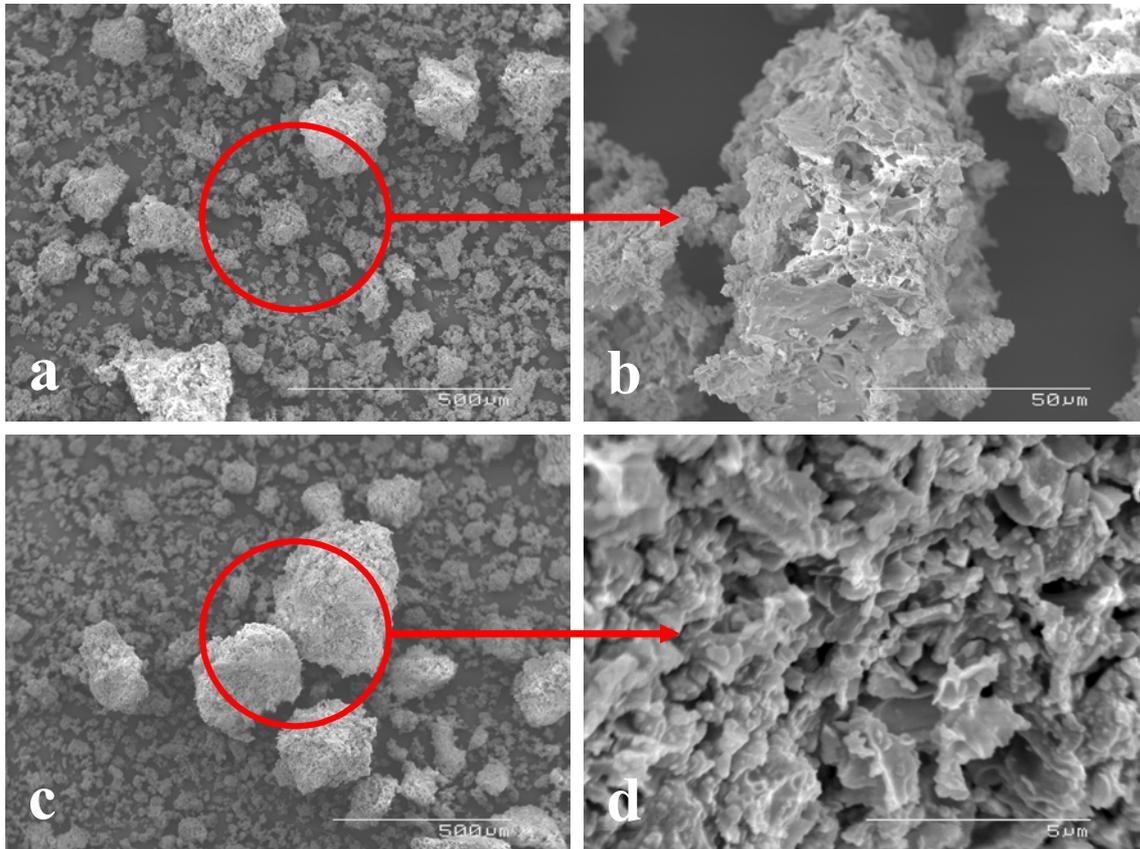


Figura 7-18.- Micrografías SEM para SP24. (a) x100. (b) x1000. (c) x80. (d) x10000.

En contraste con el sdc producido mediante combustión de geles (ver sección 4.1.3.4), altamente poroso y con pequeños espesores de pared, por spray-pirólisis obtenemos lo que podría definirse como un aglomerado de plaquetas que forman los sinterizados observados mediante TEM. Aunque, como se puede ver en la zona *a* de la micrografía siguiente, existen regiones con una morfología esponjosa producidas según se ha visto por la expansión de los gases de combustión en el seno de un medio viscoso o plástico; la mayoría del material se encuentra en forma parecida a la región *b* de la micrografía figura 7-19. Éstos agregados, más densos y compactos que las estructuras alveolares observadas en la combustión de geles de acrilamida y

poliacrilamida, sugieren que la etapa de evaporación de los disolventes y la de combustión de la materia orgánica no se dan de forma simultánea como cuando se presenta un frente de combustión sino de forma consecutiva. Nuestra hipótesis es que tras la atomización lo que ocurre en un primer momento es la evaporación del disolvente. Posteriormente, al producirse la combustión de la materia orgánica se provoca el sinterizado observado entre las partículas formando placas que se fragmentan al expulsar los gases de combustión. Al no encontrarse el material en un estado viscoso no puede producir las burbujas típicas vistas en las combustiones de geles.

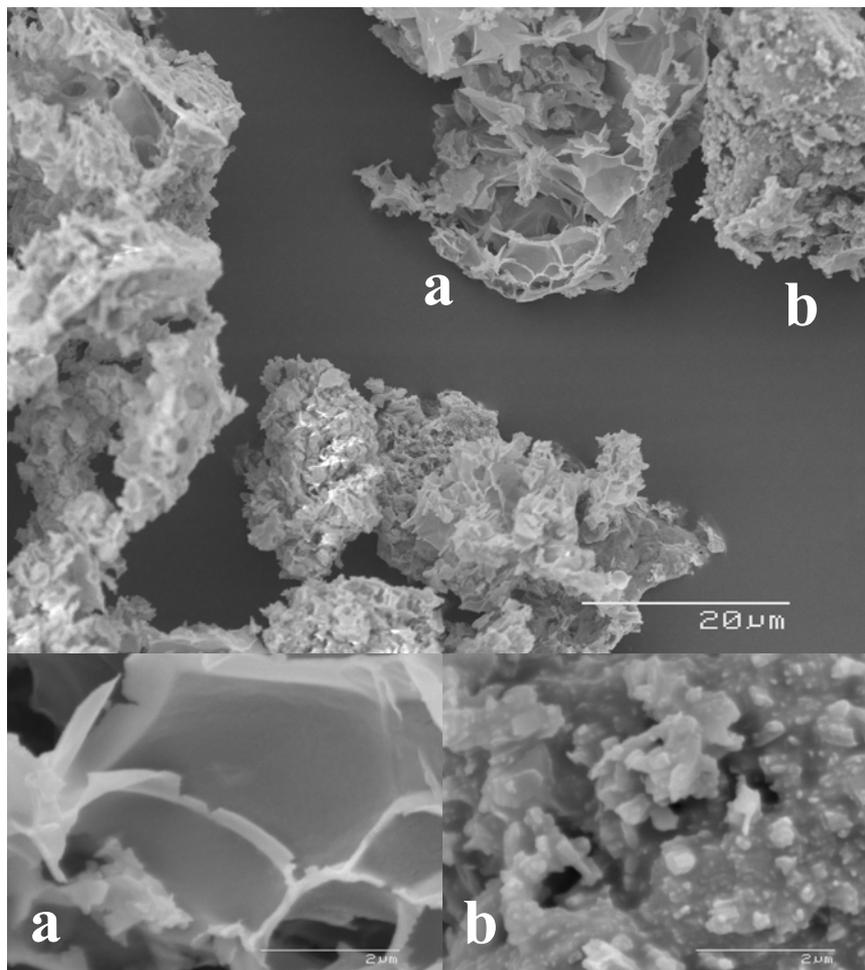


Figura 7-19.- Diferentes morfologías de los agregados. x1500. (a) Detalle de la zona alveolar. x20000. (b) Detalle de la zona de plaquetas. x20000.

7.3 Bibliografía.

- ¹ D.J. Seo, K.O. Ryu, S.B. Park, K.Y. Kim, R. Song. **Synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solution prepared by flame spray pyrolysis.** *Materials Research Bulletin*. **41**. (2006). 359 – 366.
- ² D.J. Seo, S.B. Park, Y.C. Kang, K.L. Choy. **Formation of ZnO, MgO and NiO nanoparticles from aqueous droplets in flame reactor.** *Journal of Nanoparticle Research*. **5**. (2003). 199 – 210.
- ³ G.E. Lascalea, D.G. Lamas, E. Djurado, E.D. Cabanillas, N.E. Walsøe de Reça. **Comparative study of nanocrystalline $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$ powders synthesised by spray-pyrolysis and gel-combustion methods.** *Materials Research Bulletin*. **40**. (2005). 2029 – 2038.
- ⁴ H.S. Kang, J.R. Sohn, Y.C. Kang, K.Y. Jung, S.B. Park. **The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO_2 particles prepared by spray-pyrolysis.** *Journal of Alloys and Compounds*. **398**. (2005). 240 – 244.
- ⁵ S. Suda, M. Itagaki, E. Node, S. Takahashi, M. Kawano, H. Yoshida, T. Inagaki. **Preparation of SOFC anode composites by spray-pyrolysis.** *Journal of the European Ceramic Society*. **268**. (2006). 593 - 597.
- ⁶ H.S. Kang, Y.C. Kang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S.B. Park. **Nano-sized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution.** *Materials Science and Engineering*. **B127**. (2006). 99 – 104.
- ⁷ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Ficha nº 70-1443.
- ⁸ JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. Ficha nº 75-0158.

