

ESPONJAS CERÁMICAS DE BENTONITA: EFECTO DEL CARBOXIMETIL CELULOSA DE SODIO EN SU SÍNTESIS

D. Torres⁽¹⁾, J. Villarroel⁽¹⁾, D. Barrera⁽¹⁾, A. Gutarra⁽²⁾, K. Sapag⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP-CONICET, Universidad Nacional de San Luis, ARGENTINA

(2) Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería,
PERÚ

E-mail (autor de contacto): torresanchezdiana@gmail.com

RESUMEN

Síntesis de materiales porosos a partir de materias primas de bajo costo empleando el método de réplica, el cual mediante las características del "template" permite controlar el tamaño y la distribución de poros del cerámico a obtener (Eponjas cerámicas). Uno de los materiales empleados en la síntesis de estas esponjas es el carboximetil celulosa de sodio (CMC), el cual se utilizó en diferentes cantidades para evaluar el efecto del mismo en el material final, encontrándose un incremento en la porosidad a medida que se aumentó la cantidad de CMC. Los materiales finales se caracterizaron por SEM, porosimetría de Hg y adsorción de N₂ a 77K.

Tópico: Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: Esponjas cerámicas, método de réplica, CMC, bentonita.

1. INTRODUCCIÓN

Las esponjas cerámicas pertenecen a la categoría de los cerámicos porosos reticulares. Estos cerámicos presentan poros abiertos, interconectados unos con otros, lo que da una de sus más importantes características, su permeabilidad; además, presentan baja densidad así como también baja conductividad. Debido a estas características son altamente empleados como filtros de metales de fundición, aislantes térmicos, materiales de construcción, soportes catalíticos, soportes de adsorbentes entre otros [1].

La técnica más usada en la fabricación de estos cerámicos porosos reticulares es el método de réplica o llamado también el método de la esponja polimérica, patentada por Schwartzwalder en 1963 [2]. De acuerdo a este método, una esponja polimérica con estructura de poros abiertos, se impregna con una suspensión cerámica, mediante la inmersión del polímero en la suspensión. Posteriormente se realiza una remoción del exceso de suspensión sea por compresión, centrifugación u otro método, para luego ser secada antes de recibir el tratamiento térmico, que llevará a la eliminación del polímero y la sinterización del cerámico.

Diversos materiales tales como la alúmina, carburo de silicio, óxido de zirconio, entre otros, son utilizados como materia prima de estas esponjas cerámicas. Por otro lado, la arcilla es un material abundante en la naturaleza, lo que lo lleva a ser un material de bajo costo y atractivo en la fabricación de muchos cerámicos. Por esta razón existen nuevos trabajos donde emplean como materia prima a las arcillas en la fabricación de las esponjas cerámicas [3-6]. En dicha fabricación

es muy importante controlar la reología de la suspensión a impregnar, por lo que se requiere de ciertos aditivos como son los dispersantes (entre los más usados se encuentra el silicato de sodio en el uso de suspensiones de arcilla) y los aglutinantes o floculantes, esencialmente orgánicos como el carboximetil celulosa de sodio (CMC), el cual es un polímero soluble en agua que permite agrupar las partículas de arcilla aumentando así la viscosidad de la suspensión y, dando mayor resistencia del cuerpo en verde ya que aparece como un puente entre las partículas de arcilla [7-8].

Debido a la importancia que tiene el CMC en la resistencia del cuerpo en verde, lo cual es importante para que la estructura no colapse en el momento de calcinar, en este trabajo muestra el efecto del CMC en las propiedades morfológicas y texturales de las esponjas cerámicas fabricadas en su totalidad a partir de una arcilla natural (bentonita).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y PREPARACIÓN

La arcilla empleada en este trabajo es una bentonita proveniente del nor oeste de la provincia de San Juan- Argentina, con un tamaño de partícula menor igual a $75\mu\text{m}$ y con la siguiente composición química: 61.6% SiO_2 , 21.4% Al_2O_3 , 1.9% Fe_2O_3 , 4.2% MgO , 0.7% CaO , 2.4% Na_2O , 0.5% K_2O y 0.01% MnO .

El “template” utilizado es una esponja comercial de poliuretano (PU), flexible y con densidad de 24 kg/m^3 . Estas esponjas de PU se cortaron con las siguientes dimensiones: $3.2\text{cm} \times 4.2\text{cm} \times 2.5\text{cm}$.

La suspensión cerámica o llamada también barbotina se obtuvo a partir de 50 g de arcilla y diferentes cantidades de agua destilada y aditivos: 0.24% de silicato de sodio y 0.1 – 2% de carboximetil celulosa de sodio (CMC) respecto al peso en sólidos. La bentonita y el CMC se mezclaron durante una hora en un mezclador horizontal giratorio, posteriormente esta mezcla se agregaron al agua destilada manteniéndose en constante agitación y finalmente se adicionó el silicato de sodio y se mantuvo la agitación hasta homogenizar la suspensión.

Cada una de las esponjas de PU se sumergió en la suspensión cerámica, con sucesivas compresiones y expansiones de la esponja dentro de la suspensión a fin de lograr una buena impregnación. Luego de la remoción del exceso por compresión y el posterior secado de las esponjas a temperatura ambiente durante 30 horas, se llevó a cabo el proceso de calcinación, inicialmente a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, donde permaneció por 90 min, luego se llevó hasta los $950\text{ }^\circ\text{C}$ con la misma rampa de calentamiento y se mantuvo a esta temperatura por 4 h.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de la bentonita utilizada en la suspensión, el PU y una esponja de PU impregnada con una suspensión de arcilla al 1% de CMC (secado durante siete días); el análisis se realizó en un equipo TG-51 Shimadzu en atmósfera de aire con flujo de $50\text{ ml}/\text{min}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

El área superficial específica se estimó mediante el método de Brunauer Emmett Teller (BET), a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77K , en un equipo Quantachrome, AUTOSORB-1MP.

La evaluación de las propiedades texturales se complementó mediante porosimetría de Hg en un equipo Micromeritics, AUTOPORE III 9410.

La morfología de las esponjas cerámicas y el PU se estudió mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido (SEM), LEO 1450VP, estas muestras se recubrieron con oro dado que no son conductores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la elaboración de la suspensión cerámica se variaron las cantidades de agua para llevar cada una de las suspensiones a una misma densidad de $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$, obteniéndose suspensiones con un 21, 18, 16 y 15% de sólidos para las suspensiones con 0.1, 0.5, 1 y 2% (p/p de los sólidos) de CMC

respectivamente. Se observó que la pérdida de peso por agua en la etapa de secado fue de 25% con respecto al sistema PU+Suspensión y en la etapa de calcinación esta pérdida fue del 55%. A diferencia de esto en la **Fig.1** muestra que la bentonita tiene una pérdida de peso total de alrededor del 15%; esto es debido a que la cantidad de agua de la suspensión aún no ha sido eliminado en su totalidad.

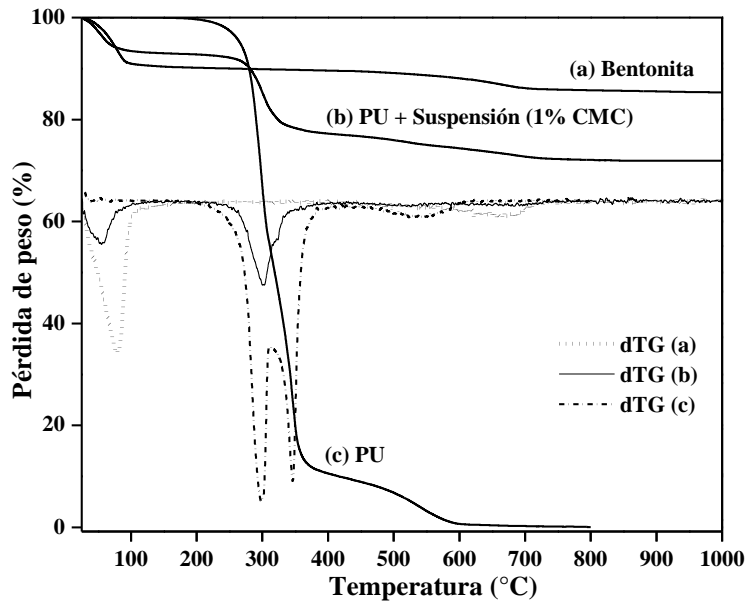


Figura 1. Curvas de TG y dTG

En la **Fig.1** se observa que el PU desaparece completamente a temperaturas mayores a 650 °C. Por otro lado el sistema PU+Suspensión presenta una primera pérdida de peso a temperaturas menores a 100 °C, correspondiente al agua presente entre las partículas de arcilla y al agua fisiorbida en la bentonita. La segunda pérdida de peso se debe a la descomposición del PU y la última pérdida alrededor de los 700 °C es debido al agua proveniente de los grupos oxhidrilo (OH) en las láminas de la arcilla.



Figura 2. Esponja cerámica de bentonita

La **Fig.2** muestra la esponja cerámica de bentonita obtenida, la cual es una réplica del "template" utilizado (PU).

La morfología de las esponjas de PU se observan en la **Fig.3a**, donde se aprecia la agrupación dodecaédrica del PU y la presencia de caras aún cubiertas de láminas de PU (señalado con flechas). Así mismo se observa la interconectividad de los poros, con diámetros en el rango de 50 - 800 μm. Esta interconectividad de los poros, objetivo principal para la permeabilidad, permanece en la estructura del cerámico como se aprecia en la **Fig.3b**.

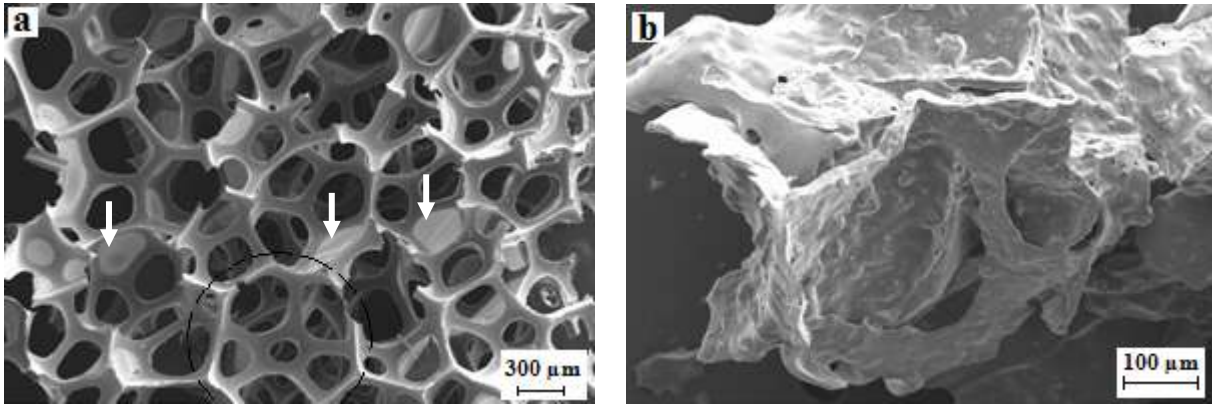


Figura 3. Micrografías de: **a.** Esponja de poliuretano (PU). **b.** Esponja cerámica obtenida con 0.5% CMC

Debido a la descomposición del PU se produce una liberación de gases dejando huellas triangulares en el cerámico, “struts”, como se señala en la **Fig. 4**. La forma triangular se debe a las uniones de PU que interconecta los poros, donde cada enlace triangular es compartido con tres poros en el PU. Además, se observa que el tamaño de poro generado por los “struts” son menores a 50 μm .

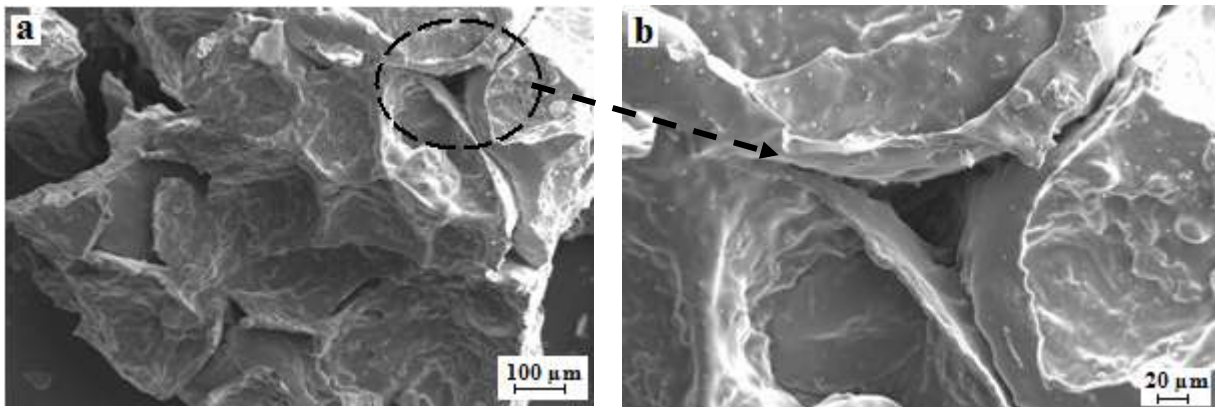


Figura 4. Micrografías de: **a.** Esponja cerámica obtenida con 2% CMC. **b.** Ampliación del strut

La **Fig.5** muestra las isothermas de adsorción de N_2 a 77K de las esponjas cerámicas obtenidas. Se observa que estos materiales presentan bajas cantidades adsorbidas, indicando que tienen una baja porosidad en el rango que puede ser medido por el N_2 , sin embargo, el rápido crecimiento de la cantidad adsorbida a altas presiones relativas indica que la mayor cantidad de poros presentes está en la zona macroporosa. Adicionalmente, se observa una relación directa entre la cantidad de CMC utilizado en cada muestra con el área superficial específica, que a pesar de ser muy baja, se aprecia un leve incremento a medida que el CMC aumenta.

Como complemento de los resultados texturales obtenidos por adsorción de N_2 , en la **Fig.6** se muestra la curva de intrusión de Hg, para tamaños de poro menores a 25 μm , esto con el fin de ver la influencia de la variación del floculante orgánico CMC en las propiedades texturales de las esponjas cerámicas, ya que la porosidad en el rango de tamaños de poros entre 50 y 800 μm está dada por el “template” y la de los tamaños en el rango entre 25 y 50 μm estaría dada por los poros generados debido al escape de gas u otros defectos producidos en la calcinación.

Así mismo la **Fig. 6** muestra que existe una correlación entre el contenido de CMC en la suspensión y el volumen de poro acumulado, donde a medida que se incrementa la proporción de CMC se obtiene una mayor porosidad, producida luego de la eliminación del CMC en la calcinación. Esto concuerda con lo observado en el análisis textural por adsorción de N_2 a 77K.

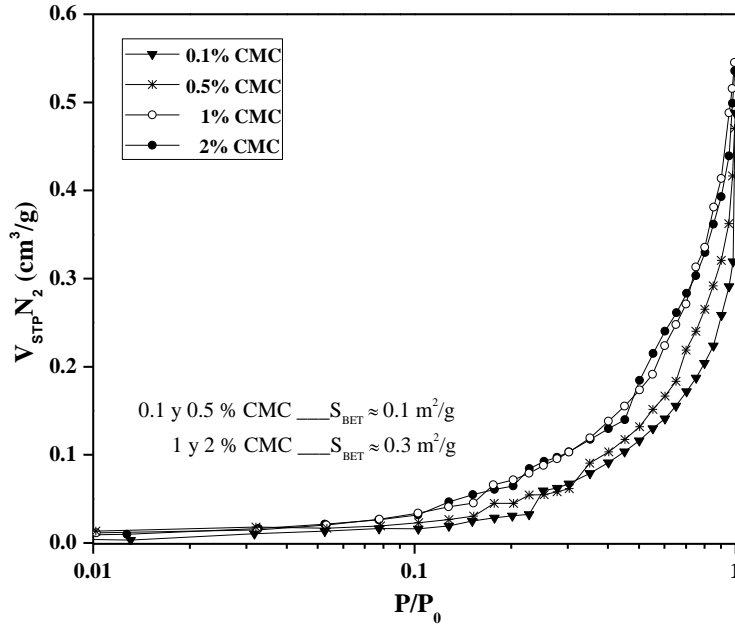


Figura 5. Isothermas de adsorción de N₂ a 77K de las esponjas cerámicas

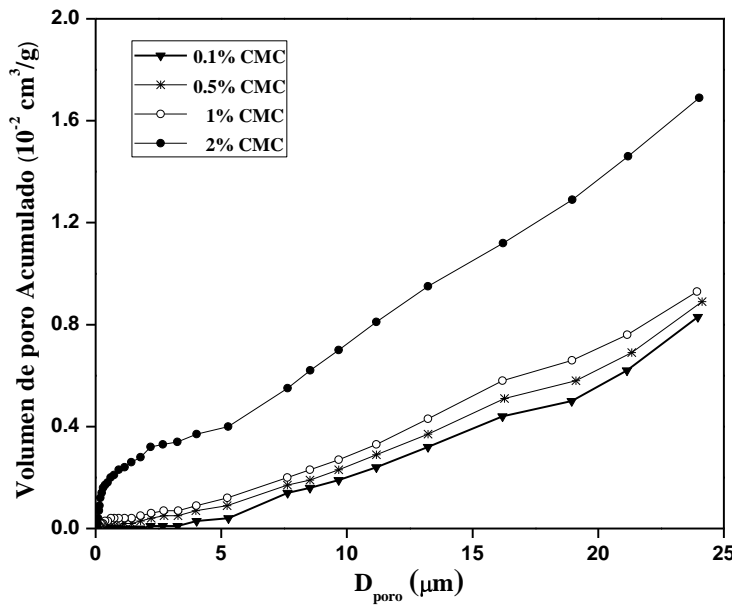


Figura 6. Curvas de intrusión de Hg de las esponjas cerámicas

En la **Fig.7** se muestra la distribución de tamaño de poros, en la cual también se aprecia el incremento de la porosidad con el aumento de la cantidad de CMC en la suspensión, en el rango entre 0.05 y 3 μm . A partir de estos resultados se infiere que la porosidad generada por el CMC para las muestras analizadas se encuentra en este rango de tamaño de poros y no afecta rangos de tamaños de poros mayores, como se observa en la zona señalada en la **Fig.7**. Adicionalmente se observa que en este rango de tamaño de poros la muestra con menor cantidad de CMC utilizada en la suspensión (0.1% CMC), no muestra porosidad comparada con las obtenidas en las otras muestras.

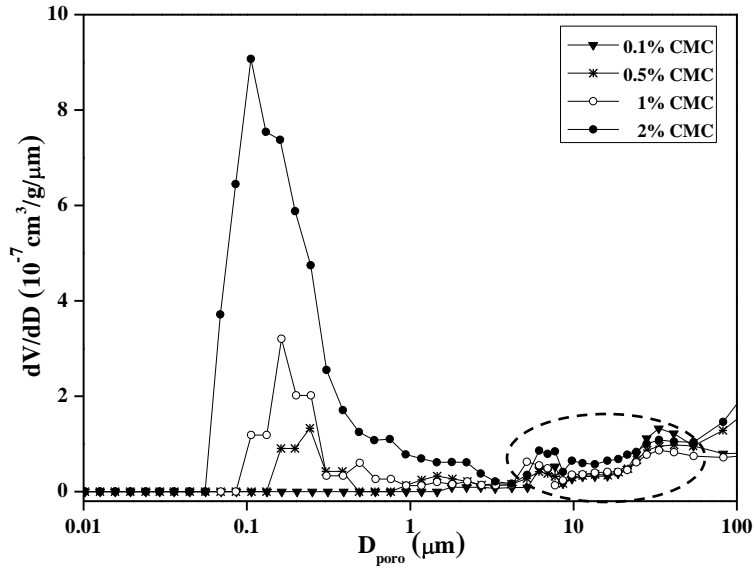


Figura 7. Distribución de tamaño de poros de las esponjas cerámicas

Finalmente, como se discutió a lo largo del trabajo, en la **Fig. 8** se puede observar la relación encontrada entre la cantidad de CMC utilizado en las suspensiones y la porosidad generada en las esponjas cerámicas. Se aprecia que a medida que la cantidad de CMC aumenta, la población de poros pequeños se incrementa.

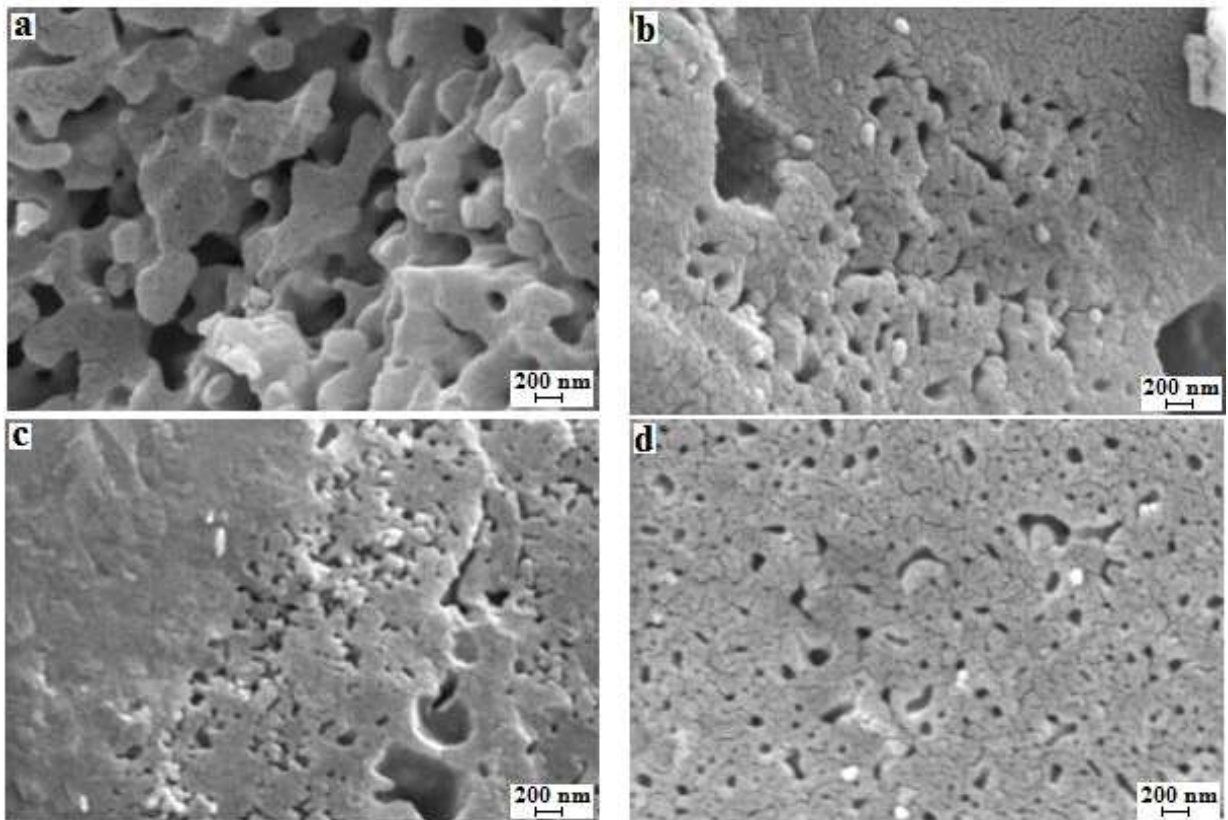


Figura 8. Micrografías de Esponjas cerámicas **a.** 0.1% CMC. **b.** 0.5% CMC. **c.** 1% CMC. **d.** 2% CMC

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron esponjas cerámicas por el método de réplica, utilizando un “template” de PU comercial y una bentonita como materia prima.

Se encontró una correlación entre la cantidad de CMC empleado en la síntesis y la porosidad generada por éste, dando un incremento en la porosidad en el rango de tamaño de poros entre 0.05 y 3µm a medida que se aumentaba la cantidad de CMC.

A partir de los resultados encontrados, se sintetizarán esponjas cerámicas con una mayor cantidad de CMC en la suspensión (mayor al estudiado), para evaluar si el comportamiento observado en este trabajo se mantiene.

REFERENCIAS

1. M. Scheffler, P.Colombo, “Celular Ceramics”, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
2. K. Schwartzwalder, A.V. Somers, “Method of making porous ceramic articles”, U.S. Patent No. 3,090,094 (1963).
3. Zhong-He Wen, Yong-Sheng Han, Long Liang, Jian-Bao Li, “Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low –cost way”, *Materials Characterization*, (2008).
4. Mohd Al Amin Muhamad Nor, Lee Chain Hong, Zainal Arifin Ahmad, HAzizan Md Akil, “Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method”; *Journal of Materials processing Technology*, (2008).
5. S.A. Silva, D. D. Brunelli, F.C.L. Melo, G.P. Thim, “Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating”; *Ceramics International*, (2009).
6. Tae Young Yang, Won Young Kim, Seog Young Yoon, Hong Chae Park, “Macroporous silicate ceramics prepared by freeze casting combined with polymer sponge method”; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2009).
7. M.N Rahama, “Ceramic Processing and Sintering”; 1995, Marcel Dykker, Inc.
8. S.I. Cpnceic, J.L. Velho, J.M.F. Ferreira, “ Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behaviour of kaolin suspensions”; *Applied Clay Science* 23 (2003), p. 257-264.