



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE TiO_2
Y $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SOPORTADAS Y NO SOPORTADAS OBTENIDAS
MEDIANTE ELECTROFÓRESIS”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIA DE
LOS MATERIALES

PRESENTA:

MACHADO LÓPEZ MARIA TERESA

ASESORA:

DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCÍA

Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales

ÍNDICE

RESUMEN	9
CAPÍTULO 1.	13
1.- INTRODUCCIÓN.	13
1.1.- OBJETIVOS	15
Objetivo General	15
Objetivos particulares	15
1.2.- HIPÓTESIS	16
1.3.- JUSTIFICACIÓN.	16
CAPITULO 2. ESTADO DEL ARTE	18
2.1.- MATERIALES POROSOS.....	18
2.1.1.- Membranas Macroporosas.....	19
2.1.2.- Procesamiento de Materiales Macroporosos	19
2.1.2.1 Técnica de Réplica	21
2.1.2.2 Formación de espumas	21
2.1.2.3 Agentes Templantes	22
2.2.- MICROESFERAS POLÍMERICAS	24
2.2.1.- Síntesis de Microesferas de Poliestireno mediante Polimerización por Emulsión	25
2.3 PROCESOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS Y NO SOPORTADAS.....	31
2.3.1 Método Sol-Gel para la síntesis de Óxidos Cerámicos.....	32
2.3.2 Deposición Electroforética (EPD)	35
2.4 SUSTRATOS.....	38
2.4.1 Síntesis del Polipirrol (Polimero Conductor).....	38
2.4.2 Acero Inoxidable 316L	40

2.5 TITANIA, CARACTERISTICAS Y APLICACIONES	42
2.5.1 Óxidos mixtos Titania/Alúmina	43
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
3.1 RUTA EXPERIMENTAL.....	45
3.2 SÍNTESIS DE ESFERAS DE POLIESTIRENO	46
3.3 MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS.....	48
3.3.1 Preparación superficial del sustrato de acero inoxidable 316L.....	48
3.3.2 Síntesis Química de TiO_2 y Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Preparación de la suspensión coloidal Sol-Gel.....	48
3.3.3 Condiciones de deposición electroforética.....	49
3.3.4 Deposición electroforética. Preparación de las membranas macroporosas soportadas.....	50
3.3.5 Tratamiento Térmico.....	51
3.4 MEMBRANAS MACROPOROSAS NO SOPORTADAS	52
3.4.1 Preparación del sustrato. Síntesis del Polipirrol.....	52
3.4.2 Síntesis Química de los Óxidos mixtos Titania/Alúmina. Preparación de la suspensión coloidal Sol-Gel.....	54
3.4.3 Condiciones de deposición electroforética.....	54
3.4.4 Deposición electroforética. Preparación de las membranas macroporosas no soportadas.....	55
3.4.5 Tratamiento Térmico.....	55
3.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS MEMBRANAS MACROPOROSAS.....	55
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	58
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESFERAS DE POLIESTIRENO (EP).....	58
4.2 MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS.....	61

4.2.1 Caracterización del sustrato	61
4.2.2 Pruebas preliminares para la determinación de las condiciones de depósito.....	61
4.2.3 Sistema T1: 100%TiO ₂	65
4.2.3.1 Estructura cristalina.....	72
4.2.4 Sistema A1: 90%TiO ₂ – 10% Al ₂ O ₃	75
4.2.4.1 Estructura cristalina.....	80
4.2.5 Espesor de la membrana macroporosa soportada.	83
4.3 MEMBRANAS MACROPOROSAS NO SOPORTADAS	84
4.3.1 Caracterización del sustrato	85
4.3.2 Sistema T1: 100%TiO ₂	85
4.3.2.1 Estructura cristalina.....	89
4.3.3 Sistema A1: 90%TiO ₂ -10%Al ₂ O ₃	91
4.3.3.1 Estructura cristalina.....	95
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	98
REFERENCIAS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de las rutas de procesamiento utilizados para la producción de cerámicos macroporosos. ^[25]	20
Figura 2.	Esquema representativo de la formación de estructuras porosas mediante el uso de agentes templantes.....	24
Figura 3.	Etapa I de la polimerización por emulsión. Iniciación (Las micelas y las gotas de monómero aún están presentes).....	29
Figura 4.	Etapa II de la polimerización por emulsión. Crecimiento de partículas.....	30

Figura 5.	Etapa III de la polimerización por emulsión. Terminación.....	31
Figura 6.	Proceso Sol-Gel.....	34
Figura 7.	Esquema de una celda electroforética, migración y deposición de las partículas y iones en suspensión.....	37
Figura 8.	Estructura del a) polipirrol, b) polarón y c) bipolaron ^[57]	39
Figura 9.	a) Estructura rutilo de TiO ₂ b) Estructura anatasa de TiO ₂ c) Estructura brookita de TiO ₂ . ^[64]	42
Figura 10.	Diagrama de diseño de la ruta experimental.....	45
Figura 11.	Diagrama de diseño experimental de la síntesis de esferas de poliestireno	46
Figura 12.	Esquema del equipo empleado en la síntesis de las EP.....	47
Figura 13.	Celda con dos electrodos para la deposición electroforética mostrando partículas cargadas negativamente en suspensión migración hacia el electrodo positivo.....	51
Figura 14.	Tratamiento térmico de las muestras sinterizadas a 550°C.....	52
Figura 15.	Esquema del equipo empleado para la síntesis del polipirrol.....	53
Figura 16.	Fotomicrografías de MEB de las EP preparadas con diferentes cantidades de surfactante a) 1% en peso, b) 0.5% en peso y c) 0.25% en peso y sus respectivos histogramas.....	59
Figura 17.	Fotomicrografía en SEM-emisión de campo a) sustrato de acero inoxidable 316L y b) EDS.....	61
Figura 18.	Resultados y condiciones de las pruebas preliminares.....	62

Figura 19.	Fotomicrografías en MEB-emisión de campo de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 a diferentes magnificaciones.....	66
Figura 20.	EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2	67
Figura 21.	Esquema ilustrativo del proceso electroforético.....	68
Figura 22.	Deposición electroforética de TiO_2 -EP antes del tratamiento térmico.....	69
Figura 23.	a) Interacción entre partículas y b) reacción de condensación en la superficie de acero inoxidable 316L.....	71
Figura 24.	Patrón de DRX de la muestra de 100% TiO_2	73
Figura 25.	Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 , a) Imagen obtenida y b) nanopartícula indexada.....	74
Figura 26.	EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2	74
Figura 27.	Fotomicrografías en MEB-emisión de campo de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 - Al_2O_3 a diferentes magnificaciones.....	76
Figura 28.	EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 - Al_2O_3	77
Figura 29.	Deposición electroforética de TiO_2 - Al_2O_3 /EP antes del tratamiento térmico.....	78
Figura 30.	Interacción entre partículas del sistema TiO_2 - Al_2O_3 /EP en el proceso electroforético.....	79
Figura 31.	Patrón de DRX de la muestra de TiO_2 - Al_2O_3	81
Figura 32.	Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 - Al_2O_3 , a) Imagen obtenida y b) nanopartícula indexada.....	82
Figura 33.	EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 - Al_2O_3	83
Figura 34.	Fotomicrografía del espesor de la membrana macroporosa soportada.....	84

Figura 35.	Fotomicrografía en SEM-emisión de campo <i>a)</i> sustrato de polipirrol y <i>b)</i> EDS.....	85
Figura 36.	Fotomicrografías en MEB de emisión de campo de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 a diferentes magnificaciones.....	86
Figura 37.	EDS de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2	87
Figura 38.	Deposición electroforética de TiO_2 -EP antes del tratamiento térmico.....	89
Figura 39.	Patrón de DRX de la muestra de 100% TiO_2	92
Figura 40.	Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 , <i>a)</i> Imagen obtenida <i>b)</i> micrografía de HRTEM y <i>c)</i> nanopartícula indexada.....	91
Figura 41.	Fotomicrografías en MEB de emisión de campo de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 - Al_2O_3 a diferentes magnificaciones.....	92
Figura 42.	EDS de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 - Al_2O_3	93
Figura 43.	Deposición electroforética de TiO_2 - Al_2O_3 /EP antes del tratamiento térmico.....	94
Figura 44.	Patrón de DRX de la muestra de TiO_2 - Al_2O_3	95
Figura 45.	Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 - Al_2O_3 , <i>a)</i> Imagen obtenida <i>b)</i> micrografía de HRTEM y <i>c)</i> nanopartícula indexada.....	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Categorías de los materiales de acuerdo a su tamaño de poro.....	18
Tabla 2.	Condiciones de deposición electroforética.....	50
Tabla 3.	Condiciones de deposición electroforética.....	54

Tabla 4.	Resultados del tamaño de partícula.....	60
Tabla 5.	Reducción de tamaño de poro.....	72
Tabla 6.	Reducción de tamaño de poro del sistema.....	77
Tabla 7.	Reducción de tamaño de poro del sistema.....	88
Tabla 8.	Reducción de tamaño de poro del sistema.....	93
Tabla 9.	Resultados obtenidos.....	9

RESUMEN

En el presente trabajo se fabricaron membranas macroporosas de 100% Titania y 90% Titania-10% Alúmina soportadas sobre una placa de acero inoxidable 316L y no soportadas fabricadas sobre una superficie de polipirrol. Las membranas macroporosas fueron depositadas mediante un proceso electroforético con depositación anódica, vía hidrólisis partiendo de una suspensión coloidal de $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ y $\text{Al}(\text{O-sBu})_3$, como precursores, obtenidos mediante sol-gel. Para la obtención de la macroporosidad de las membranas se utilizó esferas de poliestireno, como templatado de sacrificio, dichas esferas fueron obtenidas vía polimerización por emulsión variando la cantidad de surfactante: 0.25%, 0.5% y 1% en peso de monómero utilizado dando como resultado un tamaño de esfera de 143 nm, 89 nm y 68 nm respectivamente, concluyendo que a mayor cantidad de surfactante menor es el tamaño obtenido, esto se debe principalmente a que el surfactante crea micelas (puntos de nucleación) en donde se da inicio a la formación de las EP, estas micelas absorben el monómero que se encuentra en el medio y van creciendo de tamaño a medida que absorbe nuevo monómero, por lo que a mayor cantidad de surfactante se crean más micelas, por lo tanto, la cantidad de monómero se verá comprometida ya que no abastecerá en su totalidad a cada micela formada obteniendo un menor tamaño de EP. Haciendo uso de las EP de 143 nm se obtuvieron membranas macroporosas soportadas sobre una placa de acero inoxidable 316L y no soportadas; en este último caso el depósito se hizo sobre un sustrato de polipirrol, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura de 550°C para eliminar las esferas y el sustrato polimérico (para el caso de las no soportadas) y generar así, la macroporosidad de las membranas. La porosidad final de la estructura macroporosa de las membranas soportadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de 76 nm de diámetro obteniendo un porcentaje de reducción de 47% y de 46 nm con un porcentaje de reducción de 68%, respectivamente, en el caso de las membranas macroporosas no soportadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ el tamaño de poro obtenido fue de 34 nm mostrando un porcentaje de reducción 77% y de 30 nm con un porcentaje de reducción de 80%, respectivamente. Se observó que la cantidad de Al_2O_3 adicionada reduce considerablemente el tamaño del poro de la estructura macroporosa. Comparando el tamaño de poro de las membranas macroporosas soportadas con las no soportadas, las membranas macroporosas

no soportadas presentaron un tamaño de poro menor que las soportadas, esto se debió al comportamiento del sustrato de polipirrol durante su descomposición el cual sufrió una mayor contracción que el sustrato rígido de acero inoxidable 316L, lo que promovió la contracción de la estructura de las membranas disminuyendo por lo tanto, el tamaño del poro. El espesor obtenido de la deposición de las membranas macroporosas soportadas fue de 733nm. El estudio de difracción de rayos X reveló la presencia de una estructura cristalina y las fases anatasa y α -Al₂O₃ de TiO₂ y Al₂O₃ respectivamente, la indexación por imágenes en TEM corroboró dichas fases. La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido reveló la obtención de una microestructura macroporosa tipo panal con porosidad abierta e interconectada.

ABSTRACT

In this paper macroporous membranes 100% and 90% Titania Titania-10% Alumina supported on a 316L stainless steel plate and not supported on a surface made of polypyrrole were made. Macroporous membranes were deposited by anodic electrophoretic deposition process, via hydrolysis starting from a colloidal suspension of $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ and $\text{Al}(\text{O-sBu})_3$ as a precursor, obtained by sol-gel. Polystyrene beads was used as templatte sacrificial for obtaining macroporosity membranes these areas were obtained via emulsion polymerization by varying the amount of surfactant: 0.25%, 0.5% and 1% by weight of monomer used resulting sphere size of 143 nm, 89 nm and 68 nm respectively, concluding that a greater number of smaller size surfactant is obtained, this is mainly due to the surfactant creates micelles (nucleation) where begins the formation of the EP, these micelles absorb the monomer is in the medium and grow in size as they absorb new monomer so that a greater amount of surfactant more micelles are created, therefore, the amount of monomer will be compromised as it will not provide in full to each micelle formed by obtaining a EP smaller. Using the EP 143 nm macroporous membranes supported on a 316L stainless steel plate and unsupported were obtained; in the latter case the deposit was made on a substrate of polypyrrole, which are subjected to a heat treatment at a temperature of 550 ° C to remove the spheres and the polymer substrate (in the case of unsupported) to produce, membranes macroporosity. The final porosity of the macroporous structure of the supported membranes of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ was 76 nm in diameter to obtain a reduction ratio of 47% and of 46 nm with a reduction ratio of 68%, respectively, in the case of unsupported membranes macroporous TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pore size obtained was 34 nm showing a reduction percentage of 77% and 30 nm with a percentage of 80% reduction, respectively. It was observed that the amount of Al_2O_3 added considerably reduces the pore size of the macropore structure. Comparing the pore size of macroporous supported membranes with not supported, unsupported macroporous membranes showed a smaller pore than supported, this was due to the behavior of polypyrrole substrate during decomposition which suffered more contractile rigid substrate made of 316L stainless steel, thus enhancing contraction of the structure of the membranes thereby decreasing the pore size. The thickness of the deposition obtained macroporous 733nm was supported membranes. The study of X-ray diffraction revealed the presence of a crystalline structure

and the anatase phase α -Al₂O₃ and TiO₂ and Al₂O₃ respectively, the indexing corroborated by TEM images at these stages. Characterization by scanning electron microscopy revealed obtaining a honeycomb microstructure macroporous type with an open and interconnected porosity.

Keywords: Electrophoresis, Sol-Gel, Templante.

CAPÍTULO 1.

1.- INTRODUCCIÓN.

Las membranas porosas se han investigado durante décadas debido a la posibilidad de aplicaciones en las áreas biomédica, fotocátalisis, electroquímica, óptica, entre otras, merced a sus características de alta área superficial. Por su capacidad para interaccionar y retener átomos, iones o moléculas de su entorno, las membranas son potencialmente útiles en todos los procesos en los que está implicada la interfase entre el sólido y una fase fluida, líquida o gas.^[1]

Actualmente, el desarrollo de estrategias permite el diseño de membranas porosas con propiedades particulares. La distribución de tamaños, forma y volumen de los poros está directamente relacionado con la capacidad de adsorción de las membranas porosas y, por ende, con su selectividad para desarrollar una determinada función.^[2] Por lo tanto, una técnica idónea para controlar el tamaño y forma de los poros es haciendo uso de templantes orgánicos, la cual es una ruta de procesamiento de materiales macroporosos. Uno de los candidatos para usarse como templante orgánico son las esferas de poliestireno (EP). Las EP son eficaces porque se eliminan fácilmente (ya sea con el tratamiento térmico o la disolución de disolvente) y se presentan en forma de esferas homogéneas por lo que al descomponerse éstas forman un hueco o poro, con el tamaño y forma de la EP original.^[3] Entre los diversos métodos convencionales para la producción de membranas cerámicas, los procesos Sol-Gel y la deposición electroforética ofrecen un número de ventajas combinadas para la deposición de partículas, debido al equipo simple y de bajo costo, el control del espesor, la composición, la velocidad de deposición, las bajas temperaturas del proceso y la posibilidad de deposición de membranas sobre sustratos de forma complicada.^[4]

En el presente trabajo de investigación se propone el empleo de los procesos combinados sol-gel y deposición electroforética para la obtención de membranas macroporosas de Titania y Titania-Alúmina haciendo uso de EP como templantes orgánicos que permiten un

control en el tamaño y morfología del poro, para obtener una estructura con poros abiertos e interconectados de tamaño uniforme.

En el capítulo 2 se abordan los antecedentes para la comprensión de las técnicas combinadas de deposición, sol-gel y electroforesis, su funcionamiento, sus características y ventajas principales, la síntesis para la obtención de las EP, etapas para su formación y reacciones, así como también la importancia de los sustratos utilizados y características de la TiO_2 y del sistema de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el capítulo 3 se describen las rutas experimentales que se siguieron para la preparación de las membranas macroporosas, equipo y condiciones utilizadas. En el capítulo 4 se presentan las fotomicrografías en MEB, TEM y DRX de los resultados obtenidos de las membranas soportadas y no soportadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ el estudio de su morfología, fases presentes y el comportamiento de las partículas dentro del proceso electroforético. Y finalmente en el capítulo 5 se hace mención a las conclusiones finales del estudio.

1.1.- OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar la síntesis de membranas de Titania y Titania-Alúmina macroporosas soportadas y no soportadas mediante la combinación de las técnicas Sol-Gel y deposición electroforética con el uso de microesferas de poliestireno como agentes templantes de sacrificio.

Objetivos particulares

- Sinterizar esferas monodispersas de poliestireno vía polimerización por emulsión y su posterior uso como agentes templantes de sacrificio.
- Sintetizar el polímero conductor para la fabricación de las membranas no soportadas por medio de la polimerización química oxidativa.
- Realizar la síntesis sol-gel de las membranas macroporosas de Titania y Titania-Alúmina mediante deposición electroforética con el fin de obtener una estructura con porosidad abierta e interconectada.
- Estudiar la estructura de las membranas macroporosas obtenidas por diferentes técnicas de caracterización estructural y microestructural.

1.2.- HIPÓTESIS

La implementación del uso de esferas de poliestireno como agentes templantes de sacrificio en el proceso electroforético permitirá la obtención de membranas macroporosas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un control en el tamaño y forma del poro, con ello se espera obtener una estructura tipo panal con porosidad abierta e interconectada soportadas en una placa de acero inoxidable 316L y no soportadas sobre un polímero conductor que se removerá mediante descomposición térmica.

1.3.- JUSTIFICACIÓN.

Las membranas cerámicas han ganado un papel esencial en la tecnología de separación. Las membranas cerámicas se fabrican generalmente en forma de monocapa y multicapa. Las ventajas de una membrana monocapa son su bajo costo y su sencillo procedimiento de preparación, sin embargo, las membranas monocapa no pueden realizar procesos de nanofiltración. Por lo que, las membranas cerámicas multicapa son generalmente conocidas por su alta permeabilidad, gran estabilidad química, larga vida útil y alta resistencia mecánica y térmica.

La Alúmina, titania y zirconia son considerados como los materiales de membranas cerámicas porosas más comunes. Entre las membranas cerámicas, el TiO_2 ha recibido mucha atención debido a su gran estabilidad química y alta actividad fotocatalítica en soluciones acuosas. Sin embargo, el área superficial relativamente baja y la escasa estabilidad en su estructura a altas temperaturas son una desventaja. La Al_2O_3 es una buena alternativa para superar los problemas del TiO_2 como retardar la transformación de fase de anatasa a rutilo, aumentar el área superficial y la estabilidad de la estructura porosa, además mejora las propiedades mecánicas como dureza, resistencia a la corrosión y al desgaste.^[5-9]

Un método de síntesis viable para la fabricación de membranas cerámicas porosas a partir de óxidos cerámicos mixtos es la deposición electroforética, técnica versátil, económica y reproducible que ofrece innumerables posibilidades de diseño.^[10]

La técnica de deposición electroforética (EPD), con una amplia gama de nuevas aplicaciones en el procesamiento de materiales y revestimientos cerámicos avanzados, ha ganado recientemente un creciente interés, tanto en el mundo académico como en el sector industrial no sólo por la gran versatilidad de su uso con diferentes materiales y combinaciones de estos, si no también debido a su relación costo-eficacia que requiere el equipo. La EPD es uno de los procesos coloidales en la producción de cerámica que tiene como ventajas tiempos cortos para la formación del recubrimiento, requiere de un equipo simple y económico y una de las más importantes es que no hay restricción en la forma del sustrato. En comparación con otras técnicas de conformación avanzadas, el proceso de EPD es muy versátil ya que puede ser modificado fácilmente para una aplicación específica.^[11]

Por lo tanto, la combinación de la deposición electroforética con la implementación de una matriz de templantes compuesta de esferas de polímero dará paso a la formación de estructuras macroporosas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con microestructura y composición controlada.

CAPITULO 2. ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo, se presentan los antecedentes y fundamentos teóricos relacionados con el tema de investigación: clasificación de los materiales porosos, técnicas para la obtención de poros, técnica de depósito, generalidades del sistema de óxidos empleados, obtención del sustrato de polímero conductor, para la elaboración de membranas macroporosas.

2.1.- MATERIALES POROSOS

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *pórus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (poros), el cual significa paso-pasadizo-pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de gases o vapores, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso.^[12]

Utilizando la definición de tamaños de poros adoptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), por sus siglas en inglés; (1985), reconoce tres categorías de poros; mismas que se presentan en la siguiente tabla.^[12-14]

Tabla 1. Categorías de los materiales de acuerdo a su tamaño de poro.

CATEGORÍA	TAMAÑO DE PORO
Macroporos	> 50 nm (500Å)
Mesoporos	2 a 50 nm (20 a 500 Å)
Microporos	< 2 nm (20 Å)

Los materiales porosos ejercen una singular atención debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, tamices moleculares, membranas, soportes o catalizadores.^[14]

2.1.1.- Membranas Macroporosas

Las membranas macroporosas son materiales que se consideran macroporosos por que poseen un tamaño de poro $>50\text{nm}$ de diámetro y son particularmente interesantes debido a sus propiedades de transporte. Este tipo de materiales tienen potenciales aplicaciones en procesos de adsorción, separación, difusión o filtración ya que se deben poder conseguir flujos óptimos y la difusión no debe ser un factor limitante del proceso.^[15] El desarrollo de membranas cerámicas se debe principalmente a la necesidad de producir membranas con mayor estabilidad química y térmica, los materiales inorgánicos tienen ventajas sobre los materiales poliméricos ya que tienen gran estabilidad térmica, buena resistencia química a los disolventes, alta resistencia mecánica y larga vida útil. Por lo que comúnmente los materiales que se usan para elaborar membranas cerámicas son la alúmina, la zirconia, la titania, la sílice etc., o una combinación de estos materiales.^[16-17]

De acuerdo a las características específicas que presentan este tipo de membranas macroporosas son útiles para una gran variedad de aplicaciones tales como: purificación de agua^[18-19], ultrafiltración y degradación fotocatalítica^[20], liberación de fármacos en dispositivos implantados^[21], tratamiento de aguas residuales por electrodiálisis^[22], implantes biomédicos^[23], entre otras.

Para la formación de la macroporosidad de las membranas se sigue una ruta de procesamiento para materiales macroporosos que se explica detalladamente a continuación:

2.1.2.- Procesamiento de Materiales Macroporosos

La ruta de procesamiento de un material poroso está directamente relacionada con la morfología y configuración de los poros que se desean obtener, y estos a su vez, con las propiedades del material y su potencial para ciertas aplicaciones; por ejemplo, la resistencia mecánica de un material poroso es una función de la naturaleza del material y de su fracción en volumen de poros; así como del tamaño y de la geometría de poro.^[24]

La gran mayoría de las técnicas de procesamiento de manera específica, en la fabricación de cerámicos macroporosos están basadas y pueden clasificarse en tres rutas: 1) réplica, 2) la formación de espumas y 3) el uso de templante de sacrificio. Dichas metodologías se representan esquemáticamente en la Figura 1.

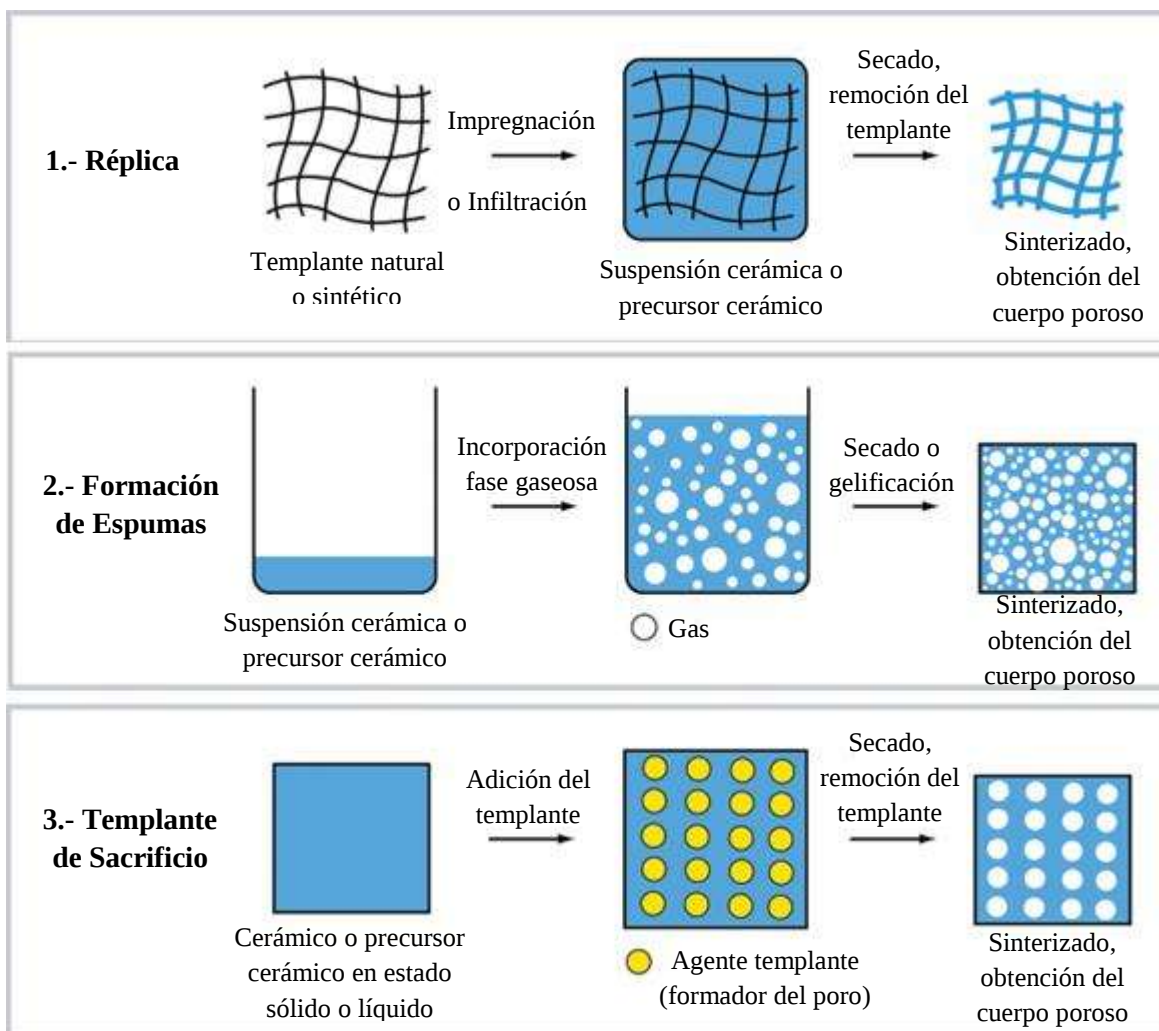


Figura 1. Esquema de las rutas de procesamiento utilizados para la producción de cerámicos macroporosos.^[25]

2.1.2.1 Técnica de Réplica

La técnica de réplica se considera como el primer método utilizado para la producción de cerámica macroporosa. Esta se basa en la impregnación de una estructura porosa (que puede ser sintética o natural) en una suspensión cerámica o una solución de precursor para producir un cerámico macroporoso que presenta la misma morfología que el material poroso original (figura 1a).

Uno de los agentes estructurantes sintéticos más comunes son las esponjas poliméricas y en especial las de poliuretano. Inicialmente, la esponja polimérica es impregnada por inmersión en una suspensión cerámica hasta que los poros son llenados con el material cerámico; posteriormente se elimina el exceso de suspensión para permitir la formación de un recubrimiento cerámico en la esponja. La reología de la suspensión debe ser controlada de tal manera que sea lo suficientemente fluida para infiltrarse y recubrir la esponja, y para que, de igual forma, pueda eliminarse fácilmente el exceso de la suspensión. Por otro lado, la suspensión debe ser lo suficientemente viscosa para formar el recubrimiento y evitar escurrimientos. Una vez recubierta y seca, la esponja polimérica es calcinada para permitir la gradual descomposición y difusión del material polimérico. Finalmente, después de la remoción del material polimérico, el recubrimiento cerámico es densificado. Los cerámicos porosos obtenidos por esta técnica se caracterizan por una estructura reticular de poros interconectados con dimensiones de entre 200 μm y 3 mm.^[25]

2.1.2.2 Formación de espumas

En el método de fabricación de espumas, los materiales porosos son producidos por la incorporación de gas en el seno de una suspensión o medio líquido; las burbujas formadas por el flujo gaseoso conformarán la estructura porosa en el material final (Figura 1 del punto 2). Posterior a una etapa de secado, los cerámicos son sinterizados obteniéndose así, cerámicos macroporosos con la estructura y propiedades mecánicas deseadas. El total de la porosidad obtenida es proporcional a la cantidad de gas incorporado a la suspensión o

precursor; por su parte, el tamaño de poro estará determinado por la estabilidad de la espuma líquida.

2.1.2.3 Agentes Templantes

Una de las primeras rutas de procesamiento propuestas para la fabricación de materiales con porosidad altamente controlada es la del uso de templantes y surge en el campo de la biología en la década de 1940, cuando Pauling y Campbell plantean la preparación de anticuerpos artificiales utilizando antígenos como agentes templantes.

Cuando nos referimos a un agente formador de poro, se usa el término *templante* haciendo alusión al término en inglés *templante*. En términos generales, un agente templante puede definirse como una estructura central en torno a la cual, se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de tal manera que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se creará una cavidad con la configuración que el templante imprimió (figura 1c).^[26]

La metodología de obtención de cerámicos macroporosos mediante templantes suele reportarse como método del templante de sacrificio y consiste usualmente en la preparación de un compuesto bifásico o composito formado por una matriz de partículas continuas cerámicas o precursores y de una fase de sacrificio dispersada, que es inicialmente distribuida homogéneamente a través de la matriz; por último, es extraída para generar poros dentro de la microestructura.^[27]

El principio esencial para la formación de poros a cualquier escala, es acomodar una red inorgánica y continua alrededor de bloques orgánicos ensamblados por surfactantes o polímeros definidos como templantes y que son los ordenadores de la estructura final.^[14]

Anna Lashtabeg y colaboradores^[28] generaron una estructura macroporosa de zirconia estabilizada con itria (YSZ), haciendo uso de esferas de poliestireno de 1 μm como agente templante. La estructura tridimensional la originaron añadiendo una solución (2.5%) de esferas de poliestireno monodispersas en agua, gota a gota a una placa de acero con la

finalidad de realizar un arreglo en capas de dichas esferas, para posteriormente infiltrar la zirconia estabilizada con itria. Con esta técnica obtuvieron una porosidad ordenada con arreglos bcc, fcc y hcp. Con ello concluyeron que el control tanto del tamaño y distribución de los poros se puede lograr utilizando el método del templante, que permite la adaptación de las propiedades de los materiales a una tarea específica para una amplia gama de aplicaciones.

La técnica utilizada para la extracción del material formador de poro se elige según la naturaleza del templante (sales, líquidos, metales, polímeros, etc.). Para el caso de un templante orgánico, el compuesto suele descomponerse térmicamente diseñando un ciclo de calentamiento adecuado para evitar el colapso de la estructura cerámica porosa, a temperaturas comúnmente de entre 200° - 600°C. Cuando los templantes son inorgánicos, suele utilizarse la extracción con solventes.

II-Do Kim y colaboradores^[29] fabricaron películas delgadas macroporosas de TiO₂ por Sputtering sobre un arreglo de microesferas de polimetilmetacrilato como templantes, ellos realizaron un estudio térmico con la finalidad de determinar la temperatura a la cual descomponer las esferas evitando un colapso en la estructura, encontraron que 450°C se descomponen por completo las esferas sin dañar la estructura de la película delgada, obteniendo así una capa delgada macroporosa, con tamaño de poros de 800 nm, de TiO₂.

En todos los casos la matriz cerámica debe estar parcialmente consolidada para evitar su colapso durante el proceso de extracción.

Una variante novedosa del uso de templantes como ruta de procesamiento es el uso de emulsiones; las principales ventajas son la fácil incorporación del templante (la fase emulsionada) por agitación mecánica, la obtención de tamaños pequeños de poro al utilizar líquidos inmiscibles los cuales exhiben una baja energía interfacial y la fácil remoción del formador de poro. Esta metodología puede ser aplicada en combinación con la técnica sol- gel y el uso de surfactantes; teniendo como resultado la obtención de estructuras macroporosas altamente ordenadas y porosidad mayor al 90%.^[25]

Por esta razón en el presente estudio se siguió esta ruta para la fabricación de membranas macroporosas partiendo de esferas de poliestireno, como agente templante, con la finalidad de mantener la forma y tamaño de los poros de las esferas originales en la estructura de la membrana. La síntesis que se llevó a cabo para la elaboración de las esferas de poliestireno se describe a continuación.

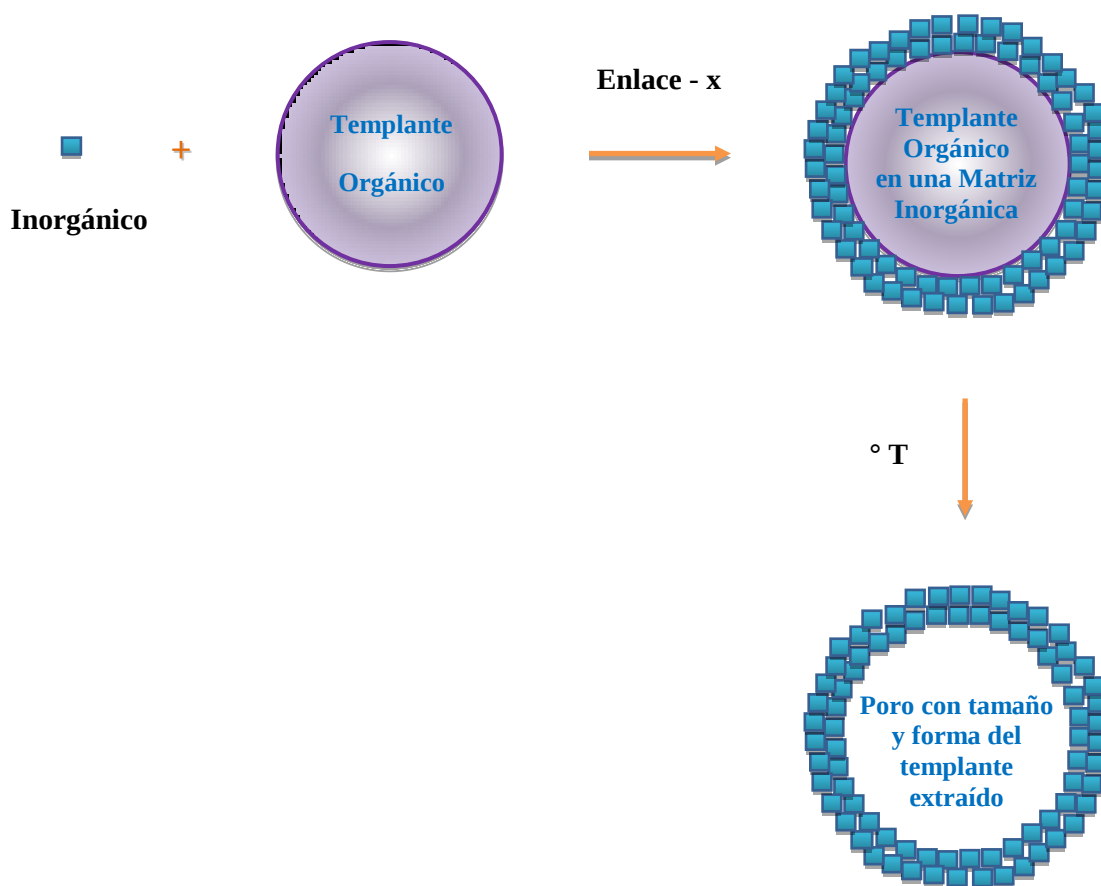


Figura 2. Esquema representativo de la formación de estructuras porosas mediante el uso de agentes templantes.

2.2.- MICROESFERAS POLÍMERICAS

Dada la multitud de aplicaciones de los coloides, los métodos utilizados en la síntesis de diversos tipos de estos se han ido perfeccionando. Hoy en día, es posible obtener partículas

esféricas de una gran variedad de materiales, con una distribución estrecha en el tamaño de las partículas.^[30]

En muchos trabajos^[31-33] emplean esferas de poliestireno (EP) como agente templante para la síntesis de materiales con huecos esféricos que tienen potencial aplicación en diferentes áreas, tales como la catálisis, filtración y biológicas entre otras. La obtención de EP con éstas características se lleva a cabo mediante polimerización de estireno, vía polimerización por emulsión.

2.2.1.- Síntesis de Microesferas de Poliestireno mediante Polimerización por Emulsión

La polimerización por emulsión, constituye un tipo especial de polimerización por radicales libres y puede ser descrita como una reacción de adición desarrollada mediante mecanismos micelares. Estas micelas se pueden imaginar cómo minúsculos reactores donde la reacción y propagación de la misma tiene lugar, y son independientes entre ellas. El resultado final de una polimerización en emulsión es un “látex” (sintético), una dispersión estable de composición polimérica en un medio acuoso.

Marina N. Gorsd y colaboradores^[34] fabricaron esferas de poliestireno a partir de estireno utilizando persulfato de potasio (KPS) y ácido 4,4-azobis 4-cianovalérico (ACVA) como iniciadores de la polimerización por emulsión, en presencia de polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante. Se varió la cantidad de iniciador. Se dejó fija la proporción de PVP, tanto para el iniciador KPS como para el ACVA. Observaron que a medida que aumenta la concentración de iniciador, disminuye el tamaño de las esferas. Resultados similares se observaron para las esferas de poliestireno sintetizadas usando ACVA como iniciador. Concluyeron que la adecuada selección del tipo de iniciador de polimerización y su concentración, así como la concentración del agente surfactante y un cuidadoso control de la temperatura de reacción han permitido la obtención de microesferas de poliestireno de manera controlada, apropiadas para su uso como templantes en la síntesis de esferas.

J. Ortiz Landeros y H. Pfeiffer^[24] detallan la síntesis de esferas poliméricas submicrométricas, utilizadas para la fabricación de materiales porosos macroestructurados mediante polimerización por emulsión en presencia de surfactantes, creando una estructura macroporosa por infiltración.

Cristina Parra y colaboradores^[35] realizaron la síntesis de polimetilmetacrilato llevada a cabo por ultrasonido de alta frecuencia, a través de la polimerización por emulsión vía radicales libres partiendo de una solución acuosa de surfactante aniónico laurilsulfato de sodio (SLS), un surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) a diferentes concentraciones y el monómero de metilmetacrilato. Obteniendo una morfología típica del látex, con partículas esféricas de tamaño promedio entre 65-100 nm, para la síntesis con SLS y entre 65 nm-0.3 μm para la síntesis en presencia de CTAB.

Hongzhong Zhang y colaboradores^[36] obtuvieron microesféras (diámetro de 87 nm) de polimetilmetacrilato sinterizadas por la técnica de polimerización en dispersión en presencia de FENTON ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}$) como un novedoso iniciador que tiene la ventaja de generar proceso de polimerización de una manera rápida y simple sin desoxigenación.

De manera general, los principales componentes en un sistema de polimerización por emulsión son los siguientes:

Monómero: existe en forma de gotas de monómero, aunque algo de éste se encuentra en la fase acuosa, dependiendo de su solubilidad en agua. El tamaño de las gotas depende de la intensidad de agitación y son probablemente estabilizadas por moléculas de surfactante adsorbidas sobre su superficie.

Surfactante: se encuentra parcialmente disuelto en la fase acuosa. Parte de los surfactantes se adsorberá sobre las gotas de monómero e incluso puede disolverse dentro de ellas.

Iniciador: los iniciadores utilizados son solubles en agua. Es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura, que darán lugar a la

fijación de los monómeros. Los iniciadores solubles en agua más comúnmente usados son sales inorgánicas, tales como el persulfato de potasio y persulfato de amonio.

Agente de transferencia: constituye la fase continua en una polimerización en emulsión convencional,^[37] el cual todos los componentes son dispersados usando el agente surfactante.

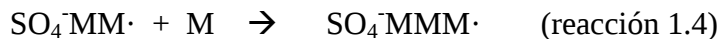
Niranjan Yeole y colaboradores^[38] realizaron una polimerización en emulsión de estireno libre de surfactante en presencia de un agente macro-RAFT (fragmentación y transferencia de cadena) la cual se llevó a cabo para sintetizar partículas estables de látex obteniendo un tamaño de partícula pequeño del orden de 50nm. El agente fue preparado en fase acuosa mediante el uso de un agente de transferencia de cadena.

El mecanismo de polimerización por emulsión del monómero de estireno está basado en el modelo cualitativo de Harkins desarrollado en 1947 y el posterior tratamiento cuantitativo hecho por Smith y Ewart en 1948.^[37, 39]

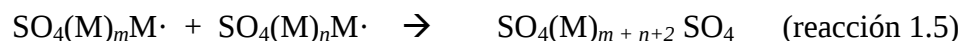
Para su estudio, la reacción de polimerización en emulsión se divide clásicamente en tres etapas:

Etapas I. Iniciación:

Al adicionar un iniciador soluble en agua que se disocia a temperaturas elevadas, los radicales libres se generan en la fase acuosa y paulatinamente difunden dentro de las micelas. En el momento que en la micela aparece, un radical libre es susceptible a reaccionar y formar un polímero. Para el caso del persulfato los radicales libres serán producidos por termólisis dando como resultado las siguientes reacciones:



Al adsorber monómero, la partícula aumenta de tamaño hasta alcanzar el equilibrio con la tensión superficial, se dice entonces que la partícula de látex ha alcanzado la concentración de saturación. A medida que la polimerización progresa, el monómero contenido en las partículas se adiciona al macroradical (radical compuesto por la adición de monómeros) en crecimiento.



Nuevas cantidades de monómero procedentes de la capa acuosa se incorporan por difusión a la partícula. La fase acuosa, a su vez, se mantiene también saturada de monómero por la presencia de las gotas que actúan como reserva. El monómero que difunde de la fase acuosa, es repuesto por las gotas de monómero (monómero de reserva), manteniendo así una concentración monomérica constante en el agua.

Las partículas de látex van creciendo de tamaño a medida que progresa la polimerización y adsorben nuevo monómero. Para mantenerse estabilizadas, estas partículas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de emulsificante con las cuales recubrir su tamaño creciente. Estas moléculas de surfactantes las obtienen a expensas de las micelas en las que aún no se ha iniciado la polimerización. Este efecto se va repitiendo hasta que finalmente la concentración de emulsificante decrece por debajo de la concentración micelar crítica (CMC) que es aquella mínima concentración de surfactante a partir de la cual no disminuye la tensión superficial del líquido, momento a partir del cual las micelas desaparecen.

La figura 3 representa esquemáticamente el proceso de inicio de la polimerización.

Xuefeng Hu y colaboradores^[40] fabricaron látex transparentes de poliestireno (PS) mediante foto-polimerización de una emulsión de estireno (S) con una concentración de surfactante de 0,4% en peso y una concentración de monómero de 10% en peso, mediante el uso de luz UV como una foto iniciador hidrófilo. Los tamaños de partícula obtenidos fueron en el rango de 20-40 nm. Demostraron que el mecanismo de formación de estas nanopartículas de látex se atribuyó a una formación “in situ” de las cadenas de PS con grupos hidroxilo terminales que proporcionaron estabilidad coloidal de las partículas de látex pequeñas y evitaron la coagulación incluso a bajas concentraciones de surfactantes.

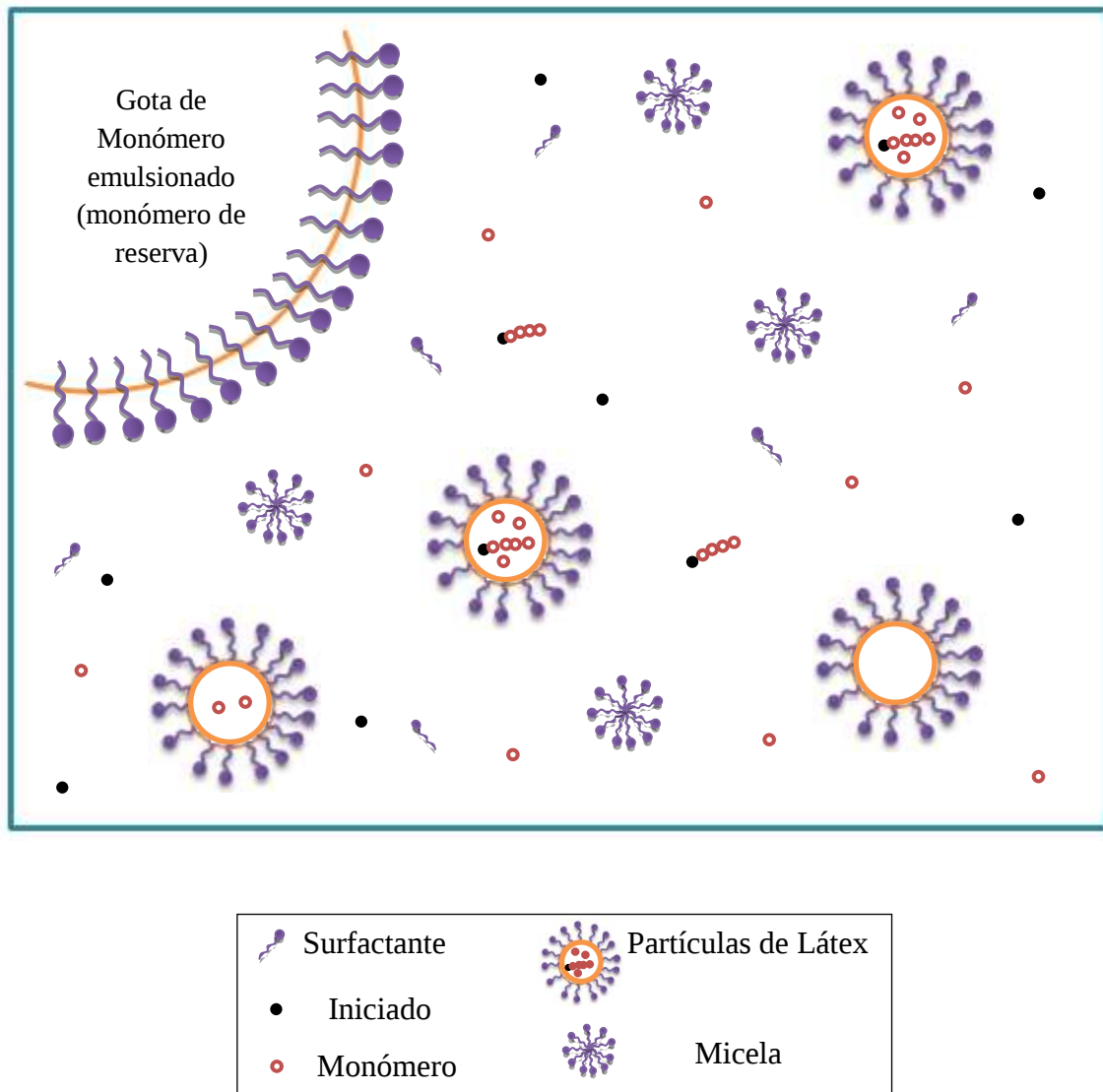


Figura 3. Etapa I de la polimerización por emulsión. Iniciación (Las micelas y las gotas de monómero están presentes).

Etapa II. Crecimiento de las partículas:

En esta etapa, las partículas crecen a expensas de las gotas de monómero, las cuales disminuirán en tamaño y cantidad. El monómero está continuamente difundiendo desde las

gotas de monómero a través de la fase acuosa hacia las partículas. En la Figura 4 se presenta un esquema de la Etapa II de la polimerización por emulsión que conlleva al crecimiento de las partículas.

Samira Feiz y Amir H. Navarchian^[41] desarrollaron un modelo para la polimerización por emulsión del estireno para predecir la evolución del tamaño de partícula utilizando un sistema binario de surfactantes (iónico y no-iónico) a diferentes composiciones. Mostrando que, al aumentar la concentración del surfactante iónico en el sistema binario se presenta una disminución en el número de partículas debido a la intensificación de la coagulación entre ellas. Concluyeron entonces que con un surfactante no-iónico existe una mayor distribución en el tamaño de partículas así como un tamaño promedio más grande de las partículas que con un surfactante iónico.

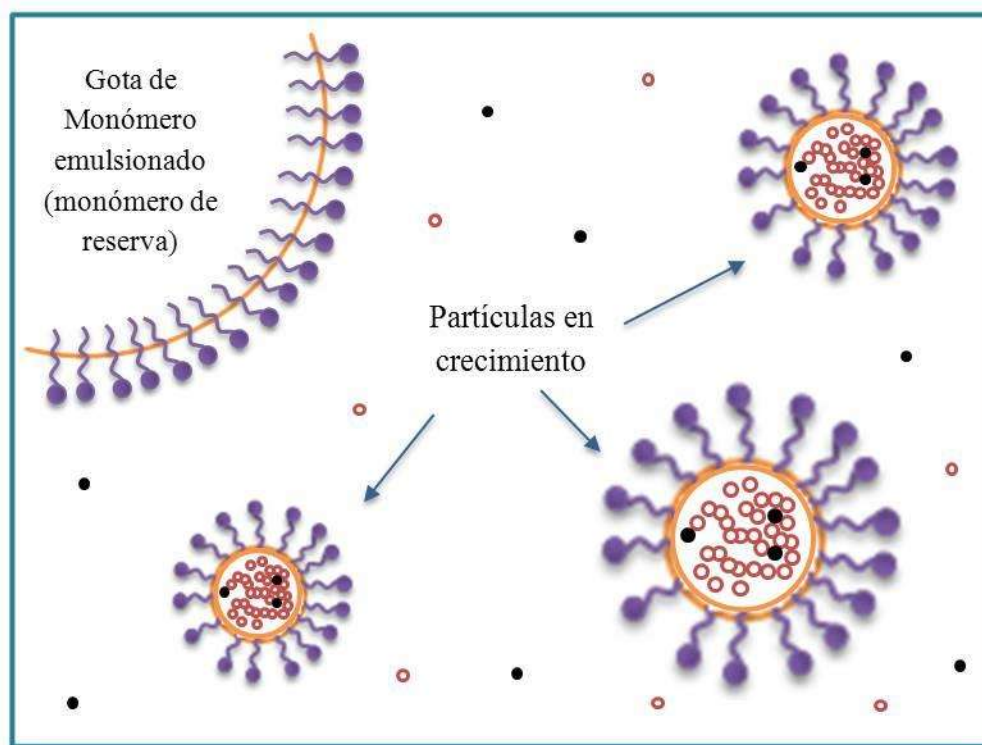


Figura 4. Etapa II de la polimerización por emulsión. Crecimiento de partículas

Etapas III. Terminación:

En esta etapa, todas las gotas de monómero han desaparecido y el sistema consiste en una dispersión de partículas de polímero incorporando monómero no reaccionado, como se muestra en el esquema de la Figura 5. La ausencia de gotas de monómero puede causar eventualmente que la concentración de monómero en el interior de la partícula decaiga, de manera que la reacción descenderá hasta finalizar. ^[37, 42-43]

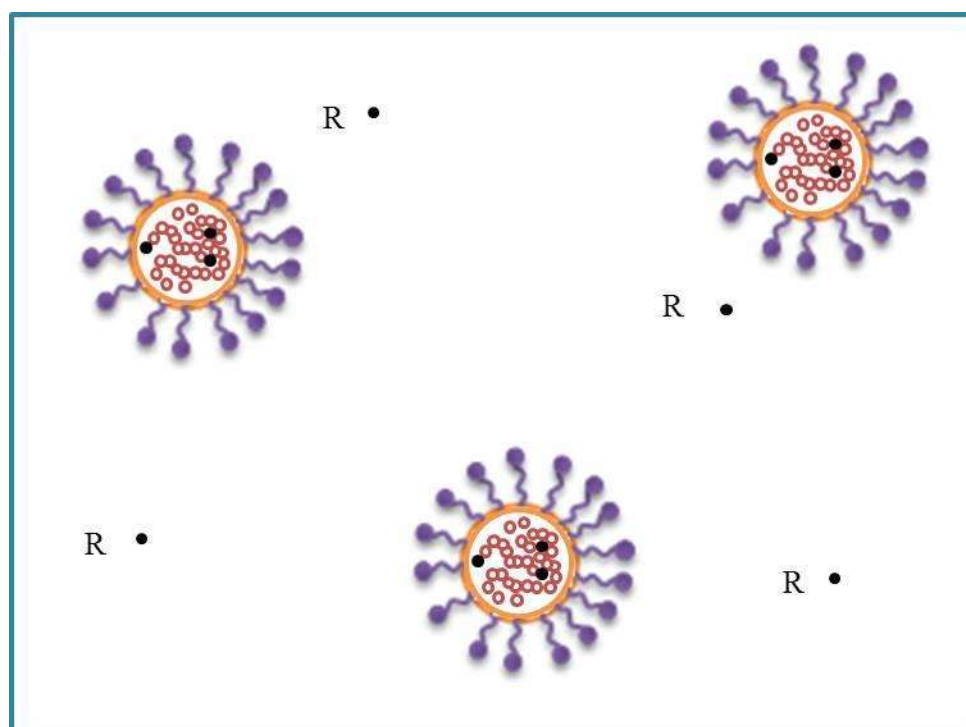


Figura 5. Etapa III de la polimerización por emulsión. Terminación

2.3 PROCESOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS Y NO SOPORTADAS

Los procesos de síntesis utilizados para la elaboración de membranas macroporosas fueron la combinación de dos procesos. El primero es la síntesis para la obtención de óxidos cerámicos mediante el proceso sol-gel y el segundo el proceso de deposición

electroforética, por lo que es importante mencionar en que consiste cada técnica de síntesis. En el siguiente apartado se describe el funcionamiento de ambas técnicas así como las ventajas y etapas de cada proceso.

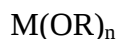
2.3.1 Método Sol-Gel para la síntesis de Óxidos Cerámicos

El proceso sol-gel se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida del orden de 1 – 1000 nm. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que atrapa e inmoviliza a una fase líquida.

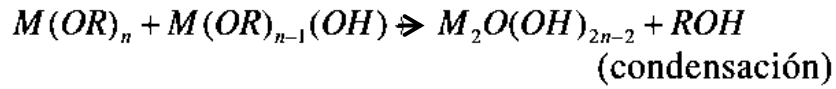
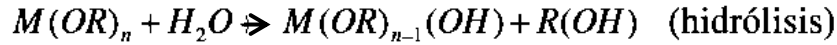
El proceso puede dividirse generalmente en las siguientes etapas^[44]:

- a) Hidrolisis del precursor. Formación del sol.
- b) Policondensación de los precursores hidrolizados. Gelación.
- c) Envejecimiento
- d) Secado
- e) Calcinado

Los precursores típicamente empleados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos, que presentan la siguiente formula general:



Donde M es el metal, OR es el grupo alquil y n es la valencia del metal. Estos reaccionan con el agua a través de reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación^[45], que originan la formación de un sol de óxido respectivo el cual evoluciona en un gel o en partículas de gran tamaño que precipitan conduciendo ambos casos a un óxido metálico amorfo. El alcohol producido durante la reacción de hidrólisis puede ser removido por evaporación.



Las soluciones y soles multicomponentes pueden ser preparados por mezclado de precursores apropiados de varios óxidos, sin embargo, surgen problemas debido a que se hidrolizan diferente, cuando estos se encuentran en diferentes composiciones y estos pueden crear segregación de fases en sistemas multicomponentes.^[46]

Las ventajas que presenta este método son las siguientes:

- 1.- Muy alta homogeneidad y pureza.
- 2.- Áreas superficiales (BET) altas.
- 3.- Mayor estabilidad térmica.
- 4.- Minimización de la degradación térmica, debido a las bajas temperaturas a las que se realizan todas las etapas.
- 5.- Posibilidad de controlar la funcionalización, modificando los precursores y las velocidades de hidrólisis y condensación.
- 6.- Control del tamaño de poro y la resistencia mecánica mediante la regulación de las condiciones de secado y envejecimiento.
- 7.- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas, membranas o compósitos por técnicas tales como: centrifugado, inmersión o impregnación.^[47-48]

En la Figura 6 se presenta el proceso sol-gel de una manera esquemática en el que se puede distinguir la secuencia de formación sol-gel.

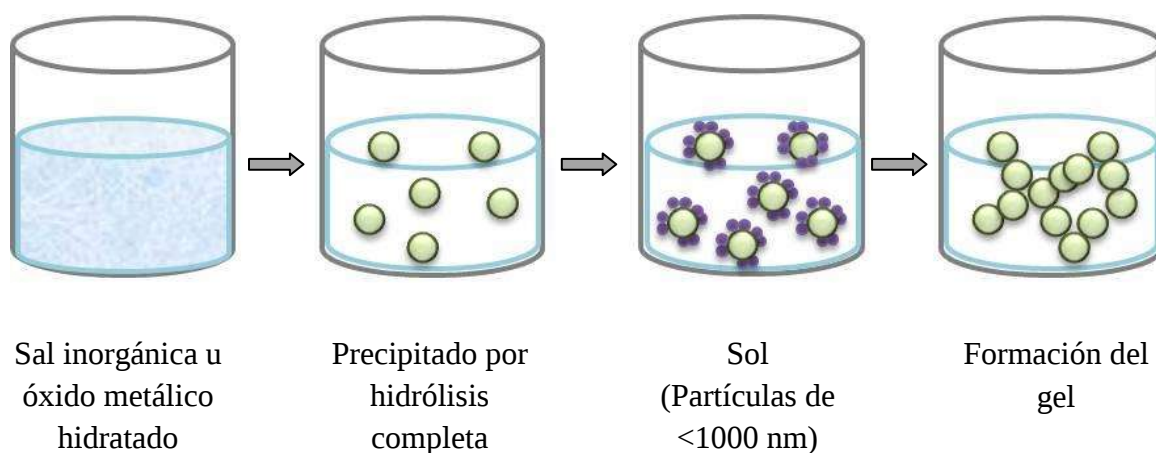


Figura 6. Proceso Sol-Gel

La técnica de sol-gel para la fabricación de óxidos cerámicos puede combinarse con el uso de agentes templantes y de manera específica con el uso de microesferas de poliestireno, para la fabricación de estructuras porosas. H.L. Luo y colaboradores^[49] obtuvieron esferas de TiO_2 /poliestireno combinando el proceso sol-gel y la polimerización en emulsión asistida por microondas, obteniendo una superficie definida a concentraciones de 2 y 3.5% de monómero de estireno dando como resultado diámetros de las esferas de 123 y 161 nm, respectivamente. Concluyeron que las concentraciones del monómero influyen en el crecimiento de las esferas.

Chen Y. y colaboradores^[32] fabricaron películas macroporosas de TiO_2 partiendo de una solución sol-gel utilizando una plantilla de EP de 300 nm de diámetro las cuales fueron ensambladas por el método de deposición horizontal creando un arreglo de EP sobre la superficie de un sustrato de FTO, posteriormente fue secado a 150°C por 5 minutos, después dicho sustrato fue impregnado, mediante inmersión, por una solución sol-gel de TiO_2 elaborada a partir de isopropóxido de titanio como precursor. Una vez impregnada de la solución fue calcinada a 500°C por 2 horas. Como resultado obtuvieron una estructura macroporosa de TiO_2 ordenada.

Henrist C. y colaboradores^[50] elaboraron películas porosas haciendo uso de EP de 250 nm de diámetro que fueron mezcladas en una solución sol-gel elaborada a partir de isopropóxido de titanio como precursor, posteriormente la solución fue depositada mediante centrifugación sobre sustratos de silicón pasivado a condiciones de 1930 rpm por

2 s, 2500 rpm por 2 s y 6900 rpm por 30 s. Los sustratos fueron calcinados a 500°C por 30 minutos dando como resultado una estructura porosa de TiO₂ con tamaños de poros en el rango de 165-200 nm después del calcinado.

2.3.2 Deposición Electroforética (EPD)

En el campo del procesamiento cerámico, se define la EPD como el proceso por el que se produce la migración de partículas suspendidas en un medio líquido, por efecto electroforético, y su posterior deposición sobre un electrodo. De esta forma, se obtiene una capa densa de material cerámico sobre un sustrato conductor.

El equipo de deposición por electroforesis no requiere fuertes inversiones, ya que consta de una sencilla celda electroforética que consiste en un recipiente en el que se introducen la suspensión y los electrodos. Generalmente, se utilizan dos electrodos, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo o sustrato sobre el cual se deposita el material. En algunas ocasiones, se utilizan electrodos de referencia para mantener el control de las propiedades eléctricas de la suspensión. Los electrodos se mantienen de manera paralela, siempre a la misma distancia para mantener constante la geometría del sistema. De esta forma, se asegura una intensidad de campo eléctrico constante con una distribución homogénea, en el volumen de suspensión que se encuentra entre ambos electrodos. ^[10]

El proceso consta de dos etapas. La primera etapa es la migración de partículas cargadas suspendidas en un líquido desde el contraelectrodo (ánodo), hacia el electrodo de trabajo o sustrato (cátodo); la segunda etapa es la deposición de partículas en el electrodo de trabajo o sustrato formando un depósito o película, compacto, denso y homogéneo. ^[51-53]

Las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente, esta carga superficial en una suspensión acuosa depende del pH del medio. La superficie de la partícula coloidal que se obtiene puede estar cargada positivamente o negativamente. Las partículas coloidales están cargadas positivamente a valores bajos de pH, al incrementar el valor de pH se reduce la magnitud de la carga positiva superficial en los soles. La fuerza repulsiva entre las partículas se reduce y el sol coagula para formar un gel.

La carga de las partículas coloidales depende del medio en que se encuentren, en medio ácido las partículas se cargan de la siguiente manera:



En medio básico las partículas se cargan de la siguiente manera:



Las ventajas del proceso de electroforesis son:

- El cuerpo a recubrir puede tener cualquier forma y tamaño
- El espesor del recubrimiento se puede controlar a partir de las condiciones del depósito
- Simplicidad del equipo requerido
- El proceso es simple y versátil
- No requiere de condiciones especiales más que las especificadas por los materiales a utilizar lo cual permite el empleo de materiales de naturaleza muy diversa que van desde materiales cerámicos hasta polímeros.^[10, 54]

Trabajos recientes han estudiado la deposición de partículas de TiO₂ mediante deposición electroforética en presencia de diferentes tipos de alcoholes con la finalidad de estudiar la cinética de deposición.

Farrokhi-Rad y colaboradores^[55] depositaron por EPD una suspensión de nanopartículas de titania en diferentes alcoholes (metanol, etanol y butanol) la cual prepararon con trietanolamina (TEA por sus siglas en inglés) que fue utilizado como dispersante. La deposición electroforética (EPD) se llevó a cabo a diversos voltajes (5, 10, 20, 30, 40 y 60 V) y tiempos (15, 30, 60, 120 y 240 segundos), así como también a diferentes concentraciones de TEA (0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2 y 4 g/L). Concluyeron que la deposición electroforética de la suspensión en butanol mostró una cinética más lenta debido a la baja

movilidad electroforética de nanopartículas de titania en ella. Además, se observó que a bajos voltajes (5, 10 y 20 V) la cinética de EPD de la suspensión en metanol (0g/L de TEA) era el más rápido, sin embargo, con el voltaje de deposición, el espesor de los depósitos formados a partir de las suspensiones en metanol (0g/L de TEA) y etanol (2.4 g/L de TEA) fueron muy similares de modo que, a condiciones de (30V, $t \geq 240$ s), (40V, $t \geq 120$ s) y (60V, $t \geq 80$ s) el espesor de los depósitos de las suspensiones en etanol fue mayor.

En la Figura 7 se presenta el esquema del proceso electroforético catódico, en el cual las partículas se encuentran cargadas positivamente en el medio, por lo tanto, la migración y deposición de las partículas son en el cátodo que presenta carga negativa (carga opuesta), de esta manera se forma la película sobre la superficie del cátodo.

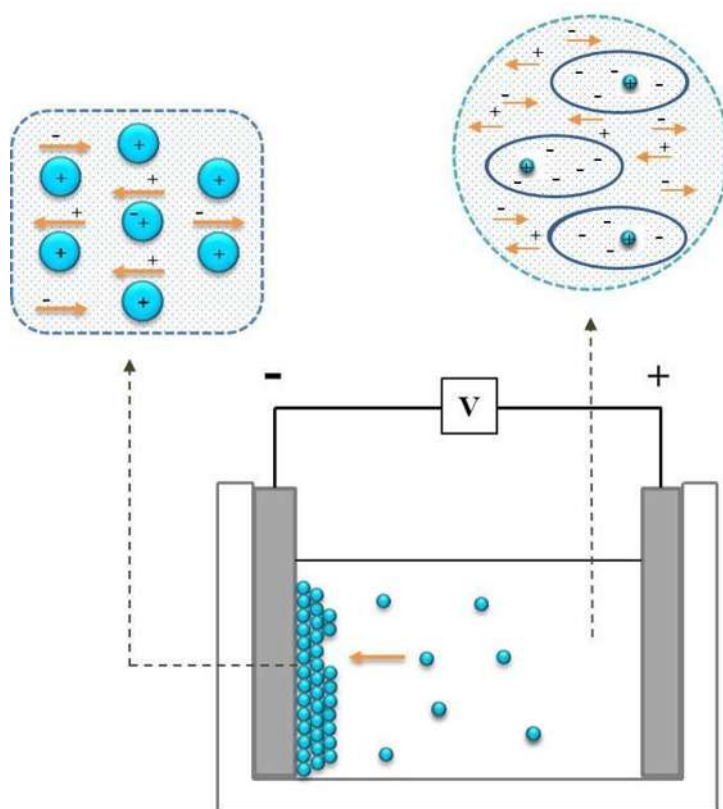


Figura 7. Esquema de una celda electroforética, migración y deposición de las partículas y iones en suspensión.

2.4 SUSTRATOS

Debido a que el sustrato juega un papel importante tanto en la microestructura final como en los mecanismos de reacción del recubrimiento, es importante conocer y estudiar la naturaleza de los sustratos antes de utilizarlos para una determinada función. En el siguiente apartado se hará una pequeña introducción de las características de los sustratos utilizados para este estudio.

2.4.1 Síntesis del Polipirrol (Polimero Conductor)

En el presente trabajo, se fabricaron sustratos de polipirrol obtenido a partir de la síntesis del pirrol, con la finalidad de utilizarlos como electrodos anódicos en el proceso electroforético para la elaboración de membranas macroporosas no soportadas de TiO_2 - Al_2O_3 . El sustrato de polipirrol es idóneo para esta aplicación ya que presenta alta conductividad eléctrica, que es la única característica que debe presentar el sustrato para utilizarse como electrodo en el proceso electroforético, y su descomposición térmica ocurre a 500°C ya que para la elaboración de membranas macroporosas no soportadas lo que se busca es que una vez formada la membrana se elimine por completo el sustrato.

El polipirrol y sus derivados han recibido una gran atención debido a su fácil preparación y buena estabilidad química y térmica y alta conductividad. Se ha conseguido la modificación de sus propiedades físicas y eléctricas mediante la preparación de copolímeros de estos compuestos.^[56]

En general, la preparación de polímeros del tipo polipirrol, polianilina o politiofeno, se puede llevar a cabo por dos métodos de síntesis: polimerización electrolítica y polimerización química oxidativa. En ambos casos, se obtienen un material policonjugado, que en estado oxidado, es conductor eléctrico. En ese estado, existen cargas positivas de tipo polarón (radical- catión) o bipolaron (di-catión) distribuidas a lo largo de las cadenas de polímero, presentadas en la Figura 8, compensadas por aniones para mantener la electroneutralidad, a los que se denomina dopantes.

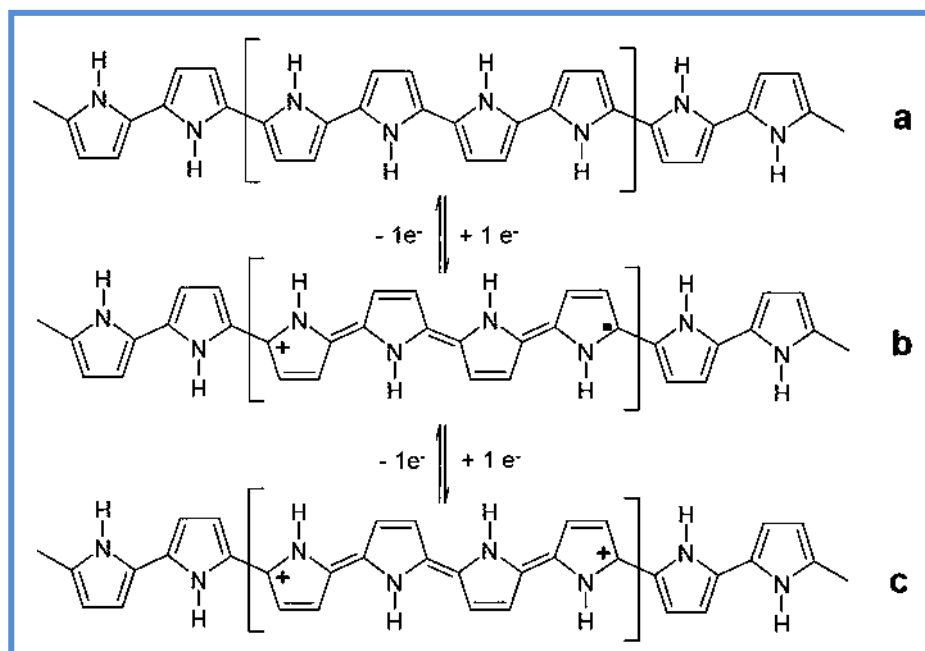


Figura 8. Estructura del a) polipirrol, b) polarón y c) bipolaron ^[57]

En el sentido utilizado en esta descripción, el término compuesto de polipirrol se refiere al polímero conductor intrínseco polipirrol sintetizado en unas determinadas condiciones de reacción y que contiene uno, o más, dopantes, agentes estabilizantes, pigmentos, etc.

Cuando el polímero conductor intrínseco se prepara por polimerización electrolítica, este se obtiene en forma de un film fino (del orden de 10 - 100 micras) sobre un electrodo, lo que dificulta la obtención de grandes cantidades de polímero conductor. En cuanto a la conductividad eléctrica de los compuestos de polipirrol generados por polimerización electrolítica, es posible preparar films con una conductividad superior a 300 S/cm.

M. Díaz y colaboradores^[58] obtuvieron películas poliméricas conductoras por electrosíntesis, a partir del monómero de pirrol, con un espesor aproximado de 7 μm . Concluyeron que adicionalmente, al potencial para la síntesis del polímero afecta la apariencia estructural del polímero, además de su adherencia al electrodo, al incrementar la velocidad de barrido, la película de polímero se hace cada vez más uniforme y brillante.

En cuanto a la síntesis de polipirrol por polimerización química oxidativa, el método permite obtener grandes cantidades de polímero conductor de una forma rápida por reacción entre el correspondiente monómero (pirrol) y un oxidante/dopante, apropiado, ambos en disolución acuosa (o en un disolvente orgánico). Opcionalmente, se recurre al empleo de diferentes compuestos orgánicos sulfonados como dopantes/estabilizantes adicionales o, si estos son lo suficientemente voluminosos, para lograr cierta solubilidad del producto final en disolventes orgánicos. A diferencia del polipirrol generado electrolíticamente, la conductividad eléctrica de los compuestos de polipirrol generados por polimerización química oxidativa suele ser inferior a 100 S/cm, obteniéndose el material final en forma de polvo.

Como agentes oxidantes/dopantes para la síntesis de los compuestos de polipirrol pueden emplearse oxidantes químicos a base de iones metálicos polivalentes, del tipo $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , AgNO_3 , etc., agentes oxidantes sin iones metálicos polivalentes, del tipo peróxidos, persulfatos, permanganatos, etc., así como sales sódicas, potásicas o de litio de estos compuestos. Preferiblemente, el agente oxidante/dopante empleado en la preparación de los compuestos altamente conductores de polipirrol es el $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Un aspecto novedoso para la síntesis del polipirrol es que el agente oxidante/dopante se emplea en una elevada relación molar con respecto al pirrol comprendida entre 5/1 y 15/1, preferiblemente entre 8/1 y 12/1, y más preferiblemente de 10/1. La síntesis de los compuestos de polipirrol puede realizarse en presencia de pigmentos y partículas de diverso tamaño (desde milímetros hasta nanómetros), forma (esférica, cilíndrica, etc.) y naturaleza química (desde polares a muy apolares), tales como partículas o polvos de grafito, micropartículas de polímeros aislantes, partículas de óxidos, compuestos orgánicos fluorados o con átomos de silicio, etc. en una proporción comprendida entre el 0.1 y el 75%.^[59]

2.4.2 Acero Inoxidable 316L

Los aceros inoxidable como todos los aceros son aleaciones a base de Hierro (Fe). Estos aceros adquieren su característica inoxidable debido a que contienen un 17 % en Cromo

(Cr) y a la formación de una capa superficial rica en Óxido de Cromo (CrO_2). Este óxido se forma y regenera en presencia de Oxígeno (O_2).

El acero inoxidable utilizado como sustrato anódico para este trabajo es el acero inoxidable 316L que contiene 17 a 19% de Cromo, 13-15.5% Níquel y 0,03% de Carbono.

El acero inoxidable 316L pertenece a los aceros austeníticos y se denominan así por tener una microestructura monofásica formada por granos equiaxiales de austenita, (fase γ). La inherente plasticidad de la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) de la fase γ da a estos aceros elevada ductilidad, excelente resistencia al impacto incluso a temperaturas criogénicas y buena resistencia a elevadas temperaturas.

Subero R. y colaboradores^[60] realizaron un análisis metalográfico a una placa de acero inoxidable 316L utilizada en una prótesis de rodilla. Se realizó el análisis a la pieza con corte transversal y longitudinal. La microestructura reveló una fase austenítica típica de un acero inoxidable austenítico 316L, con granos parcialmente recrystalizados y maclas, además observaron que no existe diferencia en cuanto a la dirección de los granos, tanto en el corte transversal como en el longitudinal resaltando la equiaxialidad de los mismos. Observaron también la presencia de precipitados en los bordes de grano (carburos de cromo) segregación característica de este tipo de material, lo que les indicó que el material estaba sensibilizado, ya que este tipo de segregaciones ocasiona una disminución de cromo en las zonas adyacentes a ellos y como resultado de esto se favorece el ataque corrosivo intergranular.

Zambrano J. y colaboradores^[61] caracterizaron una placa de acero inoxidable 316L previamente tratada térmicamente a 850°C y a 1000°C. Para el ataque químico de las muestras se basaron en la norma ASTM E407-99, la cual consistió en una solución compuesta por 10 ml de HNO_3 , 15 ml de HCl , 10 ml de ácido acético y 5 gotas de glicerina, mejor conocido como gliceregia. El ataque lo realizaron por frotamiento en tiempos de 50 s y 2 min, seguido de un lavado con agua y limpieza por ultrasonido. Las fotomicrografías de las muestras de acero inoxidable 316L a 850°C y 1000°C revelaron una estructura austenítica característica de este material.

Estos aceros son no magnéticos, y como cualquier material metálico monofásico, se endurecen por trabajo en frío y no por tratamiento térmico; poseen excelente resistencia a la corrosión, buena soldabilidad y son 100% reciclables.

Los elementos de aleación característicos son el cromo, el molibdeno y el níquel, principal elemento estabilizador de la austenita. El cromo es el elemento que más influye en la resistencia a la corrosión de estos materiales, ya que su adición en porcentajes superiores al 12% en masa confiere a los aceros el carácter de "inoxidabilidad" ya que genera una película de óxido protectora, autoregenerable que es resistente a la perforación, y que además tiene un alto grado de resistividad eléctrica, y por lo tanto, provee una mayor protección hacia la corrosión. El Níquel además de lograr también una mayor resistencia a la corrosión, permite que sea más fácil la fabricación del acero. La adición de Molibdeno en la fabricación provee una resistencia adicional a la corrosión por picaduras.^[62-63]

2.5 TITANIA, CARACTERISTICAS Y APLICACIONES

El TiO_2 , debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es uno de los óxidos cerámicos más utilizados. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brukita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La brukita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. En la figura 9 se presentan los modelos de estas estructuras cristalográficas de la titania.

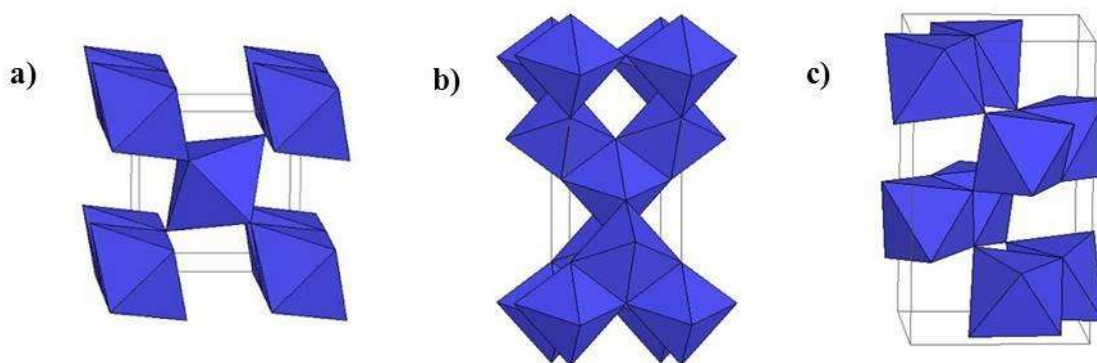


Figura 9. a) Estructura rutilo de TiO_2 b) Estructura anatasa de TiO_2 c) Estructura brookita de TiO_2 ^[64]

Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida en torno a 3 eV), son birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos. La brukita es muy difícil de obtener de forma artificial. Es también conocido que, entre los 750°C y los 1000°C, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo. La anatasa y el rutilo merecen una mención aparte, dada la gran cantidad de propiedades físico-químicas que les confieren un enorme interés tecnológico. De acuerdo a la literatura, se sabe que la transformación de anatasa a rutilo ocurre en el rango de temperaturas entre 600 y 700°C.^[65-67]

El dióxido de titanio es usado en catálisis heterogénea, como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento blanco (en pinturas y productos cosméticos) como recubrimiento protector a la corrosión, como recubrimiento óptico, en cerámicos y en dispositivos eléctricos y además juega un papel importante en implantes de hueso debido a que es un material biocompatible.^[68]

2.5.1 Óxidos mixtos Titania/Alúmina

Los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 en la actualidad son de gran interés en muchas aplicaciones, entre ellas para la elaboración de membranas macroporosas dadas sus propiedades texturales y su gran estabilidad térmica. Estos materiales son sintetizados por diferentes métodos, principalmente por sol-gel.

Mediante el método sol-gel, se logra obtener polvos homogéneos microcristalinos o amorfos de TiO_2 - Al_2O_3 en donde se pueden aprovechar las propiedades superficiales de ambos materiales para lograr tener un material poroso de gran importancia. El control de cada paso en la síntesis permite obtener materiales con alta área específica, con una distribución de poro, tamaños de partícula específicos y alta pureza, además se obtienen óxidos con alta estabilidad térmica y mejor interacción con los iones metálicos.^[16]

Otra de las aplicaciones que presenta este sistema de óxidos mixtos es que al tratarse de materiales bioinertes corresponden a uno de los grupos de los materiales biocerámicos específicamente diseñados para ser usados en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales y para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano.^[69]

El sistema de óxidos titania/alúmina es excelente candidato para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión, así mismo, tienen excelente resistencia a corrosión tanto galvánica como a altas temperaturas. Tales recubrimientos encuentran aplicaciones donde haya que combinar alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de rozamiento y elevadas temperaturas de servicio.^[70]

Las principales ventajas que presenta el sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se describen a continuación:

- Los óxidos mixtos en comparación con TiO_2 pura, presentan una mayor área superficial y un tamaño de cristal más pequeño promoviendo la formación de una estructura más fina esto gracias a la incorporación de Al_2O_3 el cual hace el papel de promotor textural.^[71-73]
- Cumplen la función de estabilizador de fase ya que evita la transformación de anatasa a rutilo.^[5]
- Presenta buenas propiedades mecánicas como es la dureza y la resistencia al desgaste además de mejorar las propiedades de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.^[7, 74-76]

Por lo tanto, las características y ventajas ofrecidas por este sistema de óxidos marcó la ruta de síntesis que se siguió para la fabricación de membranas macroporosas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ abarcando temas importantes que sirvieron de pauta para implementar el desarrollo de este tipo de materiales a partir de una combinación de procesos de síntesis como lo es el proceso sol-gel y el proceso electroforético haciendo uso de templatantes orgánicos como una ruta de procesamiento de materiales macroporosos.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la parte experimental del trabajo de investigación. Las rutas que se siguieron para la experimentación, así como también el equipo y materias primas utilizadas para cada síntesis realizada y las técnicas de caracterización empleadas para estudiar la nanoestructura desarrollada en los depósitos porosos se describen a detalle.

3.1 RUTA EXPERIMENTAL

En la figura 10 se muestra la ruta experimental que se siguió para la elaboración del proyecto de investigación.

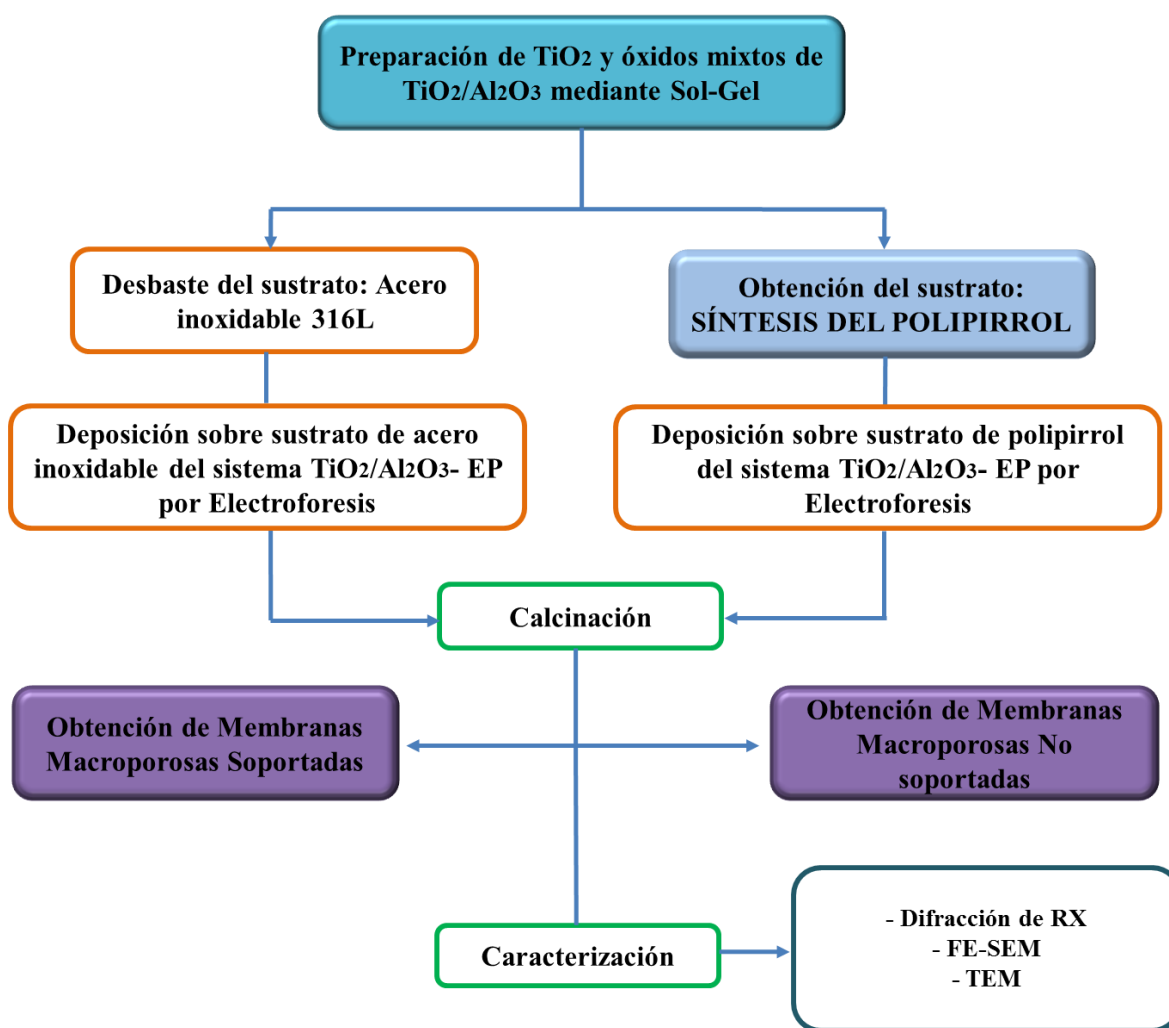


Figura 10. Diagrama de diseño de la ruta experimental.

3.2 SÍNTESIS DE ESFERAS DE POLIESTIRENO

La síntesis de las esferas de poliestireno se realizó vía polimerización por emulsión bajo las siguientes condiciones mostradas en la Figura 11.

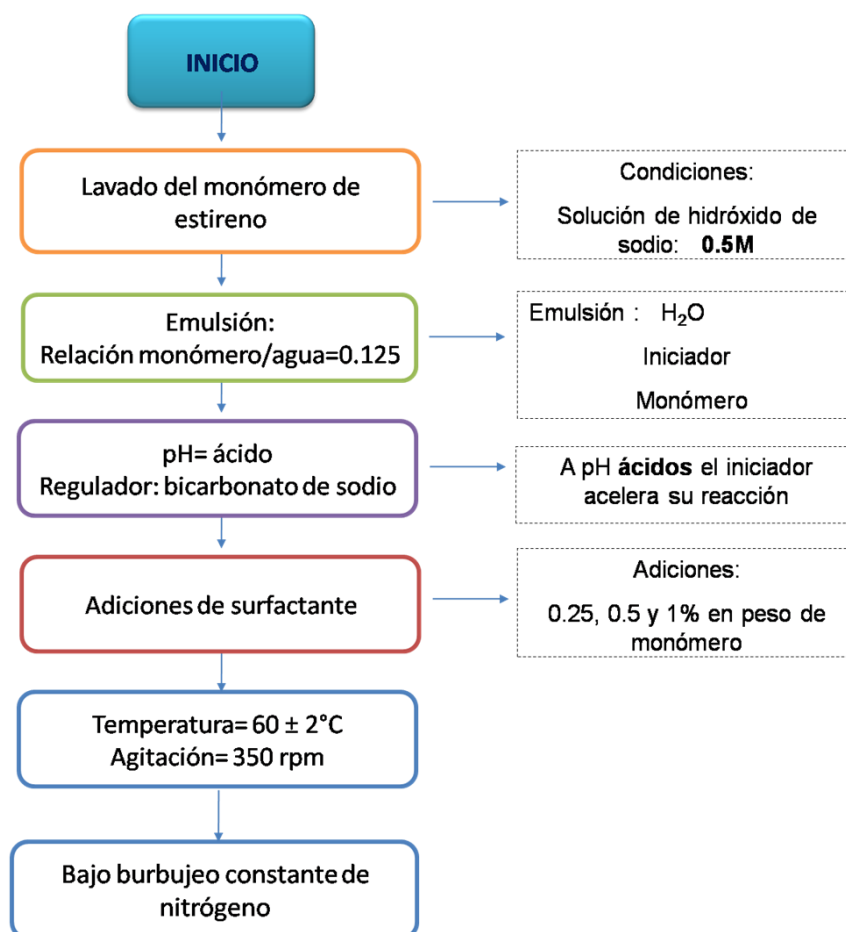


Figura 11. Diagrama de diseño experimental de la síntesis de esferas de poliestireno

El monómero de estireno (estireno, 99%, SIGMA-ALDRICH) fue previamente lavado con una solución de hidróxido de sodio 0.5M (NaOH 97%, MEYER). Como iniciador se utilizó el persulfato de amonio ((NH₄)S₂O₈, 98% MEYER), la cantidad de iniciador adicionado fue el correspondiente al 2% peso en relación al monómero utilizado.

La reacción se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura y agitación constante a 60°C y 350 rpm. En la preparación de la emulsión se usó una relación en peso monómero/agua de 0.125. El sistema se mantuvo con burbujeo constante de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno que inhibiera la polimerización. Con el fin de regular el pH de la emulsión se adicionó bicarbonato de sodio, 7×10^{-3} M (Na_2CO_3 , 99%, SIGMA-ALDRICH). La duración del proceso fue de 8hrs. Para el proceso de formación de las esferas de poliestireno dentro del reactor de 1L, se mezclan los reactivos descritos en el diagrama de la figura 11 y se da comienzo a las etapas de polimerización por emulsión descritas en el punto 2.3.1.

El arreglo instrumental montado para la obtención de las EP se presenta en la Figura 12.

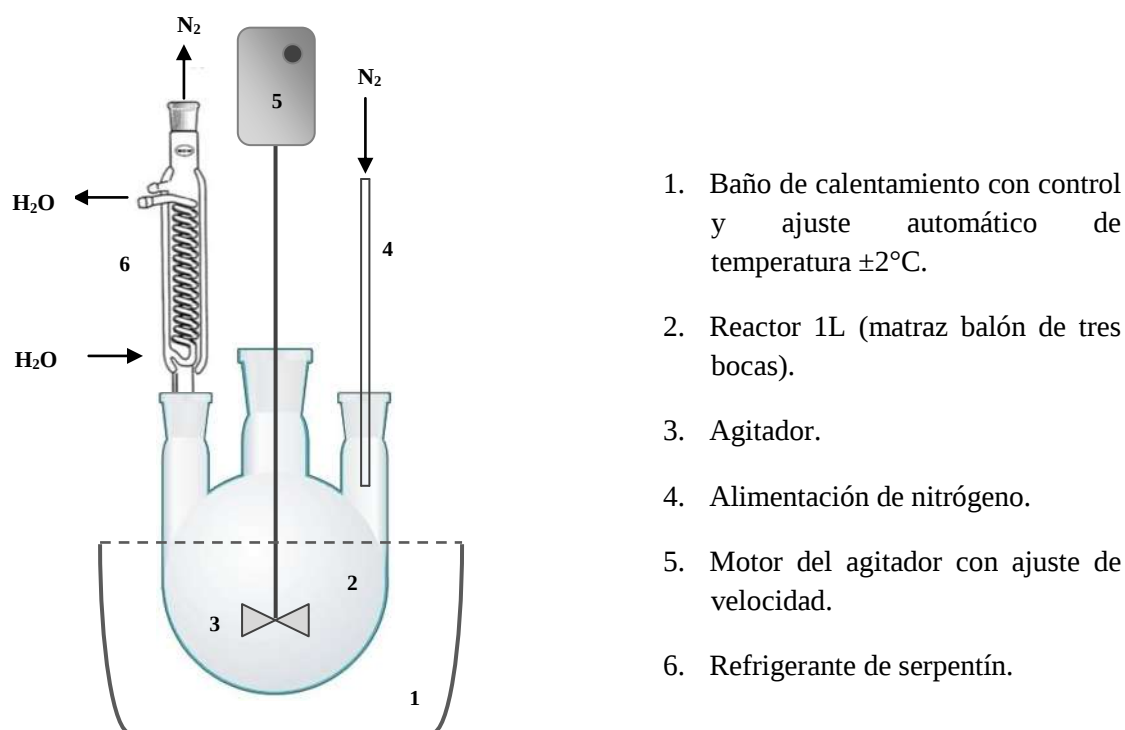


Figura 12. Esquema del equipo empleado en la síntesis de las EP.

3.3 MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS

Siguiendo la ruta experimental de la Figura 10 para la elaboración de las membranas macroporosas soportadas, se describirá su preparación en los siguientes apartados.

3.3.1 Preparación superficial del sustrato de acero inoxidable 316L

Para la preparación de los sustratos de acero inoxidable 316L se realizó un desbaste a las placas de este material que tienen dimensiones de 1 cm x 1 cm x 0.2 cm. El desbaste se llevó a cabo con lijas de SiC desde la 80 hasta la 600 sin llegar a acabado espejo, primeramente con la finalidad de optimizar tiempos, ya que para la técnica de deposición electroforética no se requiere de un tratamiento especial para la preparación del sustrato, en la formación de las membranas macroporosas en este caso, está es una de las ventajas que ofrece esta técnica ya el único requisito que se pide para un sustrato es que este sea conductor, sin importar la forma geométrica, ni la superficie de este, todo depende de lo que se desea obtener.^[11]

3.3.2 Síntesis Química de TiO_2 y Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Preparación de la suspensión coloidal Sol-Gel

Los precursores orgánicos utilizados para la síntesis de los soles fueron: butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ y tri-sec butóxido de aluminio $\text{Al}(\text{O-sBu})_3$ (SIGMA-ALDRICH).

Para la preparación del sol 100% TiO_2 , se mezcló el butóxido de titanio y etanol en agitación constante a 300 rpm por 1 hora, a temperatura ambiente sin modificar el pH y con una concentración de 0.01M. Esta solución es la que se incorporó a la celda electroforética en conjunto con las EP para la posterior deposición en el sustrato de acero inoxidable 316L por el proceso electroforético para la obtención de las membranas macroporosas soportadas de TiO_2 pura.

La preparación del sol 90%TiO₂-10%Al₂O₃ se llevó a cabo mezclando 90% mol de butóxido de titanio y 10% mol de tri-sec butóxido de aluminio en una solución de etanol, la solución se sometió a agitación constante a 300 rpm durante 1 hora, a temperatura ambiente sin modificar el pH. Al igual que lo mencionado en el párrafo anterior, esta solución es la que se incorporó a la celda electroforética en conjunto con las EP para la posterior deposición en el sustrato de acero inoxidable 316L por el proceso electroforético para la obtención de las membranas macroporosas soportadas de TiO₂-Al₂O₃.

3.3.3 Condiciones de deposición electroforética

Al inicio de la experimentación se realizó un diseño experimental mediante el cual se realizaron pruebas preliminares en las que se variaron la concentración de las EP, el voltaje y tiempo aplicado, a partir de este estudio se descartaron todas las condiciones ya que ninguna mostró un recubrimiento continuo ni tampoco presentó una estructura con poros de forma esférica, por lo que se realizó un segundo diseño experimental en el cual se encontraron las condiciones idóneas de deposición (mostradas en la tabla 2) ya que fueron las únicas que cumplieron con los objetivos establecidos sin tener punto de comparación con los resultados obtenidos del resto de las condiciones planteadas porque aunque se trataba de un recubrimiento continuo estas no mostraron porosidad abierta e interconectada en su estructura. Los resultados más sobresalientes de las pruebas preliminares se muestran en el capítulo 4 de resultados.

La tabla 2 muestra las condiciones de deposición electroforética para la elaboración de membranas macroporosas soportadas.

Tabla 2. Condiciones de deposición electroforética.

MUESTRA	VOLTAJE	TIEMPO DE DEPOSICIÓN	% VOLUMEN DE LA CELDA
T1 100% TiO₂	3V	5 min.	40%-EP/ 60%-TiO ₂
A1 90%TiO₂-10%Al₂O₃	3V	5 min.	40%-EP/ 60% TiO ₂ -Al ₂ O ₃

3.3.4 Deposición electroforética. Preparación de las membranas macroporosas soportadas

Para llevar a cabo la deposición de las membranas macroporosas soportadas se utilizó una celda de vidrio de 35 ml de volumen, en ella se colocó una placa de acero inoxidable 316L (1x1x0.2 cm) como ánodo y una placa de acero inoxidable como cátodo, éste último colocado a una distancia fija de 8 cm del ánodo, ambos electrodos conectados a una fuente de poder (Lambda LA-300) y a las condiciones de operación (voltaje y tiempo) descritas en la Tabla 2. El proceso se realizó a temperatura ambiente.

Para la elaboración de las membranas macroporosas, en la celda electroforética se mezclaron la solución coloidal del precursor de TiO₂ con las EP y se realizó el depósito, lo mismo ocurrió para el sistema TiO₂-Al₂O₃ con las EP. Se realizó una deposición electroforética anódica debido a que se realizó una deposición electroforética por separado de la solución coloidal precursora de TiO₂, TiO₂-Al₂O₃, las EP y, después se realizó una deposición electroforética de las mezclas, es decir, TiO₂/EP y TiO₂Al₂O₃/EP, en todas las condiciones se analizó el ánodo y el cátodo, y solo el ánodo presentó el recubrimiento por lo tanto las partículas de EP, TiO₂ y Al₂O₃ tienen carga superficial negativa debido a que su deposición se realizó en el ánodo cargado positivamente.

La Figura 13 muestra un esquema representativo de la celda en el proceso electroforético. El comportamiento de las partículas ante el proceso de deposición electroforética es explicado en la sección de Comportamiento de las partículas en el proceso electroforético, del capítulo 4.

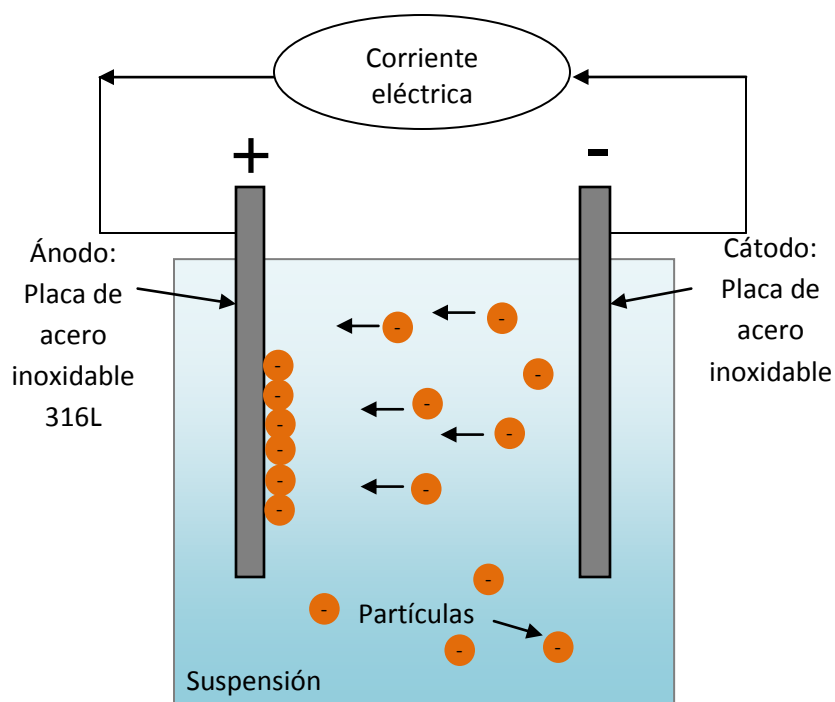


Figura 13. Celda con dos electrodos para la deposición electroforética mostrando partículas cargadas negativamente en suspensión migración hacia el electrodo positivo.

3.3.5 Tratamiento Térmico

Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 550°C en donde la temperatura comienza en 25°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, hasta alcanzar los 70°C, permaneciendo a esta temperatura por 30 minutos para evitar que se formen fracturas en la membrana durante la eliminación del solvente. Posteriormente la temperatura se incrementa hasta llegar a 550°C, permaneciendo a esta temperatura por cuatro horas con el objetivo de descomponer térmicamente las esferas de poliestireno. Finalmente descender la temperatura

como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25°C. La Figura 14 muestra la rampa de tratamiento térmico seguido en las experimentaciones.

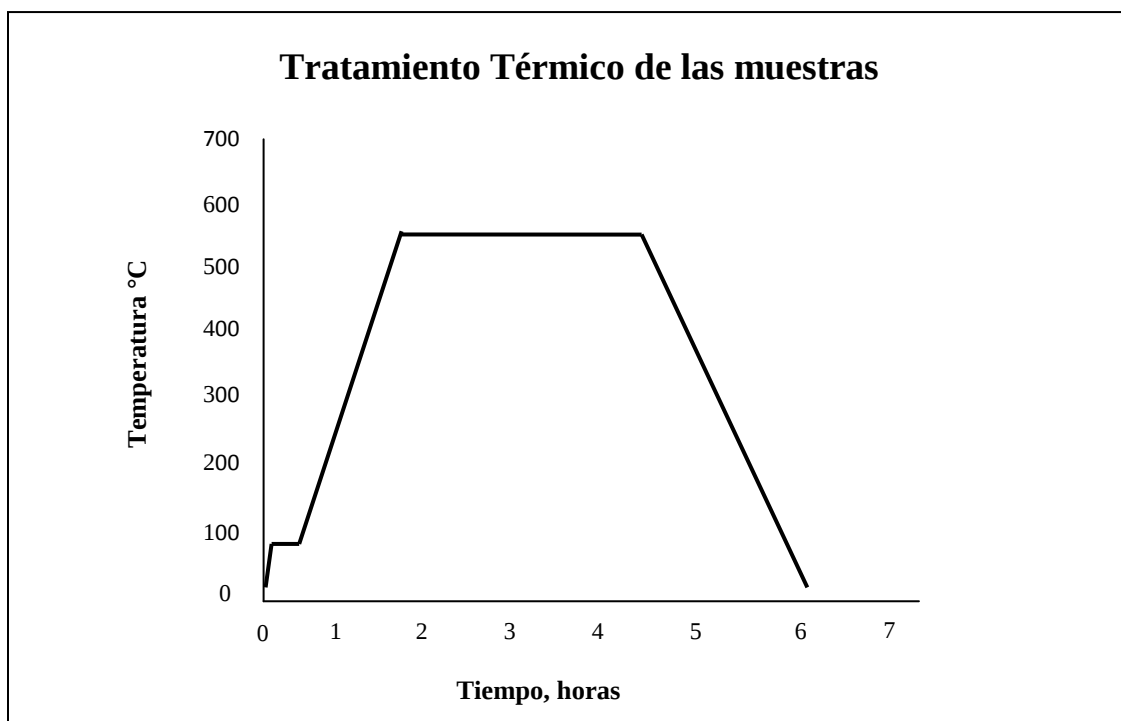


Figura 14. Tratamiento térmico de las muestras sinterizadas a 550°C.

3.4 MEMBRANAS MACROPOROSAS NO SOPORTADAS

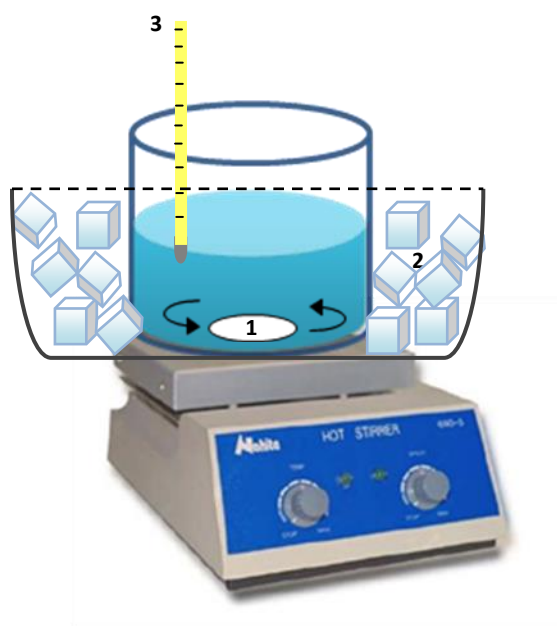
Siguiendo la ruta experimental de la figura 10 para la elaboración de las membranas macroporosas no soportadas, se describirá su preparación en los siguientes apartados.

3.4.1 Preparación del sustrato. Síntesis del Polipirrol

Para la obtención del sustrato utilizado para la elaboración de membranas macroporosas no soportadas se realizó la síntesis del pirrol vía polimerización química oxidativa.

El pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, 98%, SIGMA-ALDRICH) se agregó a 300mL de agua destilada, como agente oxidante/dopante se utilizó persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98% MEYER) el cual se agregó al mismo tiempo que la sal disódica ($\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2$, 97%, SIGMA-ALDRICH).

La reacción se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura y agitación constantes a 0°C y 300 rpm. Para el control de la temperatura se hizo uso del tradicional “baño maría” con hielos como se muestra en la Figura 15.



1. Agitación constante 300 rpm
2. Control de la temperatura 0°C (con hielo).
3. Termómetro.

Figura 15. Esquema del equipo empleado para la síntesis del polipirrol.

El tiempo de reacción fue de 5 horas. El producto final fue un polvo negro (característico del polipirrol) que fue filtrado y secado a temperatura ambiente para posteriormente ser prensado a 27.9 MPa durante un minuto en una prensa NT-SH.

3.4.2 Síntesis Química de los Óxidos mixtos Titania/Alúmina. Preparación de la suspensión coloidal Sol-Gel

La preparación del sol precursor del sistema de óxido $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizado para la elaboración de las membranas macroporosas no soportadas fue el mismo que para la elaboración de membranas macroporosas soportadas bajo las mismas condiciones mencionadas en el punto 3.2.2.

3.4.3 Condiciones de deposición electroforética

La Tabla 3 muestra las condiciones de deposición electroforética para la elaboración de membranas macroporosas no soportadas.

Tabla 3. Condiciones de deposición electroforética.

MUESTRA	VOLTAJE	TIEMPO DE DEPOSICIÓN	% VOLUMEN DE LA CELDA
T1 100% TiO_2	3V	5 min.	40%-EP/ 60% -TiO_2
A1 90%TiO_2-10%Al_2O_3	3V	5 min.	40%-EP/ 60% $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para los depósitos electroforéticos sobre polipirrol (membranas no soportadas) se llevaron a las mismas condiciones que los depósitos sobre acero inoxidable 316L (membranas soportadas), esto debido a que el polipirrol es altamente conductor y para que se obtenga un recubrimiento por esta técnica se requiere que el sustrato únicamente sea conductor eléctrico.

3.4.4 Deposición electroforética. Preparación de las membranas macroporosas no soportadas

Para llevar a cabo la deposición de las membranas macroporosas no soportadas se utilizó una celda de 35 ml de volumen, como la utilizada para las membranas soportadas, se colocó una placa de polipirrol (0.7x1x0.2 cm) como ánodo y una placa de acero inoxidable como cátodo, colocado a una distancia fija de 10 cm del ánodo, ambos electrodos conectados a una fuente de poder (Lambda LA-300), y a las condiciones de operación (voltaje y tiempo) descritas previamente.

3.4.5 Tratamiento Térmico

Las muestras fueron sometidas a las mismas condiciones de tratamiento térmico descrito en el punto 3.2.5, la única diferencia es que el tiempo de permanencia fue de 6 horas para este caso, con la finalidad de calcinar en su totalidad el sustrato de polipirrol. La rampa de tratamiento térmico es el mismo que la mostrada en la Figura 14, únicamente el tiempo de permanencia es más largo, de 6 horas.

3.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS MEMBRANAS MACROPOROSAS

Difracción de Rayos-X:

Para la obtención de difractogramas de rayos X, se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Siemens, modelo D5000 de IIM-UMSNH, con lámpara de cobre, ángulo de incidencia de 5°, toma de lectura cada 0.02° y rango de barrido de 10°-80°.

Para la preparación de la muestra, se secaron los soles tanto de TiO_2 como de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un vaso de precipitado a 100°C hasta obtener polvos. Los polvos se desprendieron del vaso de precipitado con ayuda de una espátula. Estos polvos se colocaron en un crisol y

fueron sometidos al mismo tratamiento térmico mostrado en la Figura 14, variando el tiempo de permanencia de 4 horas para la elaboración de membranas macroporosas soportadas y de 6 horas para las membranas no soportadas, como se explicó anteriormente.

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo:

La caracterización morfológica de los depósitos, de su estructura macroporosa así como las esferas de poliestireno (EP) se llevó a cabo en base al análisis de imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, JEOL JSM-7600F FEG-SEM del IIM-UMSNH.

Para el análisis de las EP, se diluyeron las EP en una solución a base de etanol y se colocaron en un baño ultrasónico por 15 minutos, una gota de la suspensión fue colocada sobre un portamuestras y secada bajo vacío.

Para el análisis de las membranas macroporosas no soportadas se colocó una hojuela de la membrana macroporosa sobre una cinta de grafito para fijarla.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM):

Por medio del microscopio electrónico de transmisión se observó la macroporosidad y se logró el análisis nanoestructural y cristalográfico de las muestras. Este análisis se realizó usando el equipo marca PHILIPS modelo TECHNAI 200 con filamento de emisión de campo.

La preparación de la membrana macroporosa soportada se realizó bajo el estudio de polvos de 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10%Al₂O₃, previamente tratados a 550°C por 4 horas, triturados con ayuda de un mortero y disueltos en alcohol isopropílico con la finalidad de corroborar analizar la fase presente.

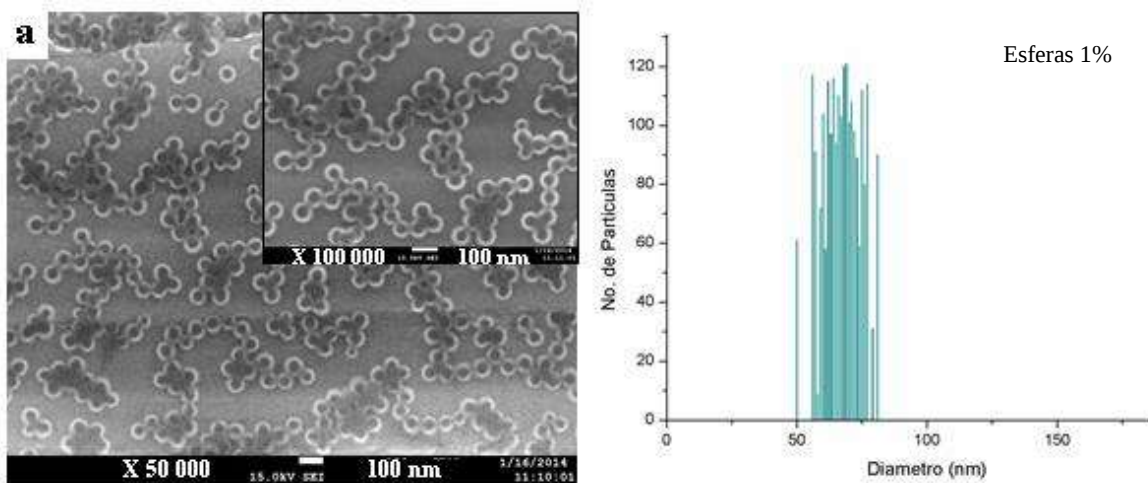
La preparación de la membrana macroporosa no soportada se realizó mediante el análisis de una hojuela de membrana de 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10%Al₂O₃ que se colocó en la rejilla de cobre adherida con una gota de alcohol isopropílico.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las esferas de poliestireno obtenidas a diferentes cantidades de surfactante. Posteriormente se presenta la caracterización de las membranas obtenidas; es decir, de las membranas depositadas sobre acero inoxidable 316L y de las membranas no soportadas de los sistemas 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10% Al₂O₃.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESFERAS DE POLIESTIRENO (EP)

La Figura 16 *a)* y *b)* corresponden al análisis por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) y *c)* la micrografía de MEB de las esferas de poliestireno obtenidas variando la cantidad de surfactante, así como sus respectivos histogramas, la Figura 16 muestra los resultados de las EP preparadas con diferente cantidad de surfactante *a)* 1% en peso, *b)* 0.5% en peso y *c)* 0.25% en peso.



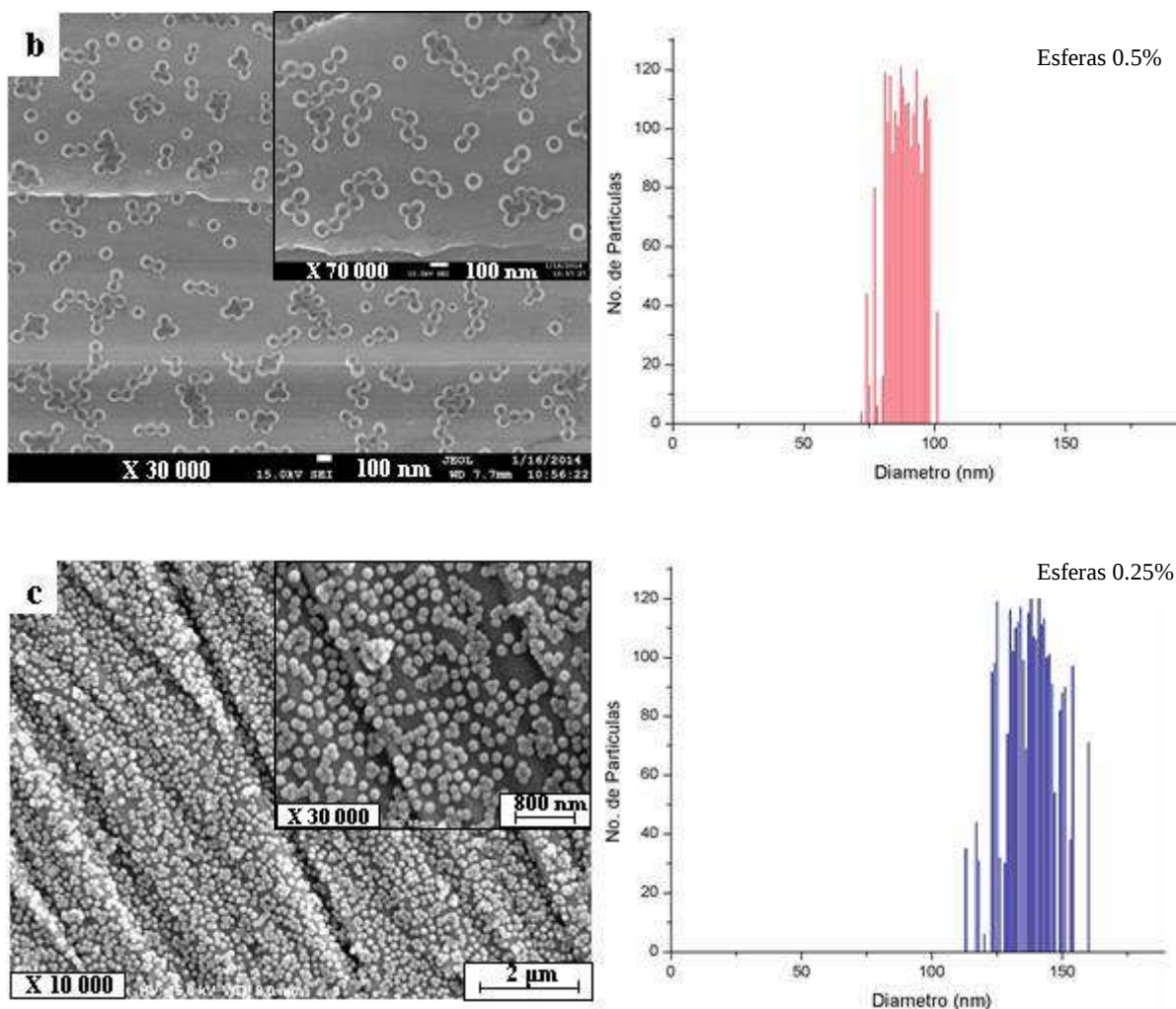


Figura 16. Fotomicrografías de MEB de las EP preparadas con diferentes cantidades de surfactante a) 1% en peso, b) 0.5% en peso y c) 0.25% en peso y sus respectivos histogramas.

La Tabla 4 muestra los resultados del tamaño de partícula de las EP obtenidas a partir de las mediciones de los diámetros de las EP elaboradas a diferentes cantidades de surfactante. Los datos presentados en la Tabla 4 se realizaron midiendo el diámetro de 120 partículas en las micrografías presentadas en la Figura 16 (para cada caso), el tamaño final se determinó por el promedio de las 120 mediciones, haciendo uso del programa LINCE. Los histogramas mostrados en la Figura 16 se obtuvieron a partir de las mediciones mencionadas, obteniéndose en los tres casos distribuciones muy estrechas.

Tabla 4. Resultados del tamaño de partícula.

Tamaño de Partícula de las EP	
Cantidad de surfactante (%)	Diámetro (nm)
0.25	143 ± 10nm
0.5	89 ± 7nm
1	68 ± 9nm

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4, se puede observar que se obtiene un tamaño de partícula mayor utilizando una menor cantidad de surfactante. Esto se debe a que en la polimerización por emulsión al adicionar una menor cantidad de surfactante, este producirá una menor cantidad de micelas, que serán alimentadas por el monómero que se encuentra en la emulsión y el tamaño de estas dependerán de la cantidad de monómero absorbido, por lo tanto, al generar poca cantidad de micelas estas tendrán una mayor cantidad de monómero para abastecerse y crecer de tamaño, a diferencia de que existiera una mayor cantidad de micelas producidas por una mayor cantidad de surfactante, en este caso, tendría que repartirse la cantidad de monómero del sistema entre todas las micelas formadas generando un menor tamaño. Este resultado es consistente con lo obtenido por Parra C.^[35], Feiz S.^[41] y colaboradores.

Sin embargo, Nandiyanto^[3] y colaboradores demostraron que variando la cantidad de iniciador y monómero de estireno en la polimerización por emulsión, sin la adición de un surfactante, controlaron el tamaño de las esferas de poliestireno obteniendo tamaños de 30 a 300 nm de diámetro.

Por lo tanto, el control preciso del tamaño de partícula de EP en el intervalo de nanómetros se logra mediante el ajuste de parámetros de reacción como surfactante, iniciador, monómero de estireno y temperatura.

Para el desarrollo de este trabajo se hizo uso de las EP que presentaron un tamaño promedio de 143nm preparadas con una cantidad de surfactante de 0.25% en peso del monómero utilizado.

4.2 MEMBRANAS MACROPOROSAS SOPORTADAS

Se muestran los resultados de la caracterización de las membranas macroporosas del sistema de óxidos 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10%Al₂O₃, su morfología, estructura cristalina y análisis en TEM, depositados sobre acero inoxidable 316L mediante deposición electroforética.

4.2.1 Caracterización del sustrato

La Figura 17 muestra la superficie del sustrato de acero inoxidable 316L desbastado con lijas de la 80 a la 600, así como su EDS mostrando únicamente los picos de los elementos correspondientes del acero inoxidable 316L en el cual no se observó contaminantes en la superficie del acero, recordando que el proceso electroforético tiene como única limitante que el sustrato a recubrir sea conductor eléctrico, por lo que la preparación del sustrato no requiere de un método específico.

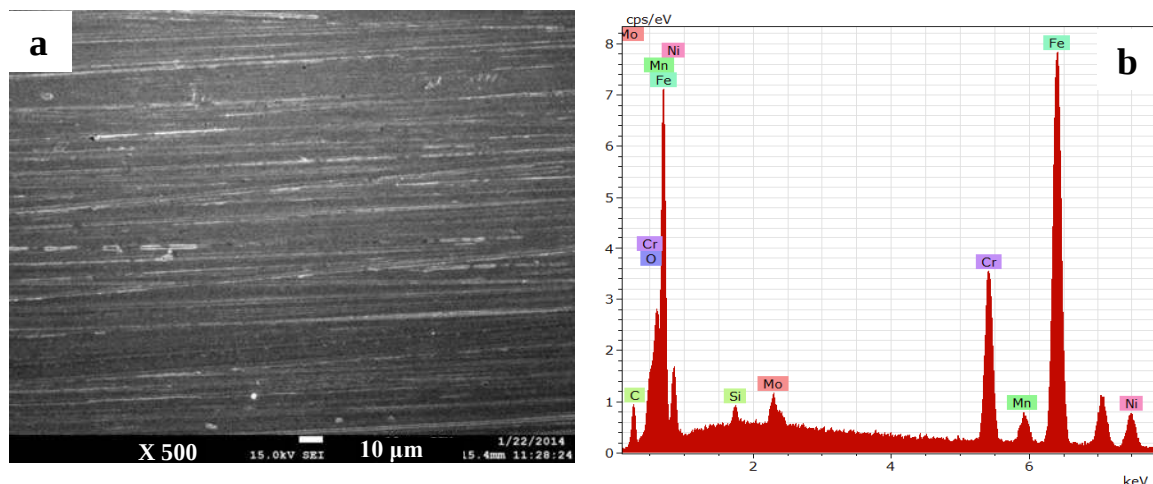


Figura 17. Fotomicrografía en SEM-emisión de campo a) sustrato de acero inoxidable 316L y b) EDS

4.2.2 Pruebas preliminares para la determinación de las condiciones de depósito.

Para determinar las condiciones de deposición para este trabajo se realizaron pruebas preliminares sobre el sustrato de acero inoxidable 316L en las que se varió el voltaje y la

concentración de la suspensión compuesta por un % en volumen de EP/Solución coloidal del precursor de TiO_2 (% vol. TiO_2). Cabe mencionar que las muestras fueron tratadas térmicamente a 550°C por 4 horas. Los resultados obtenidos de las pruebas preliminares y las condiciones de deposición se presentan en la Figura 18.

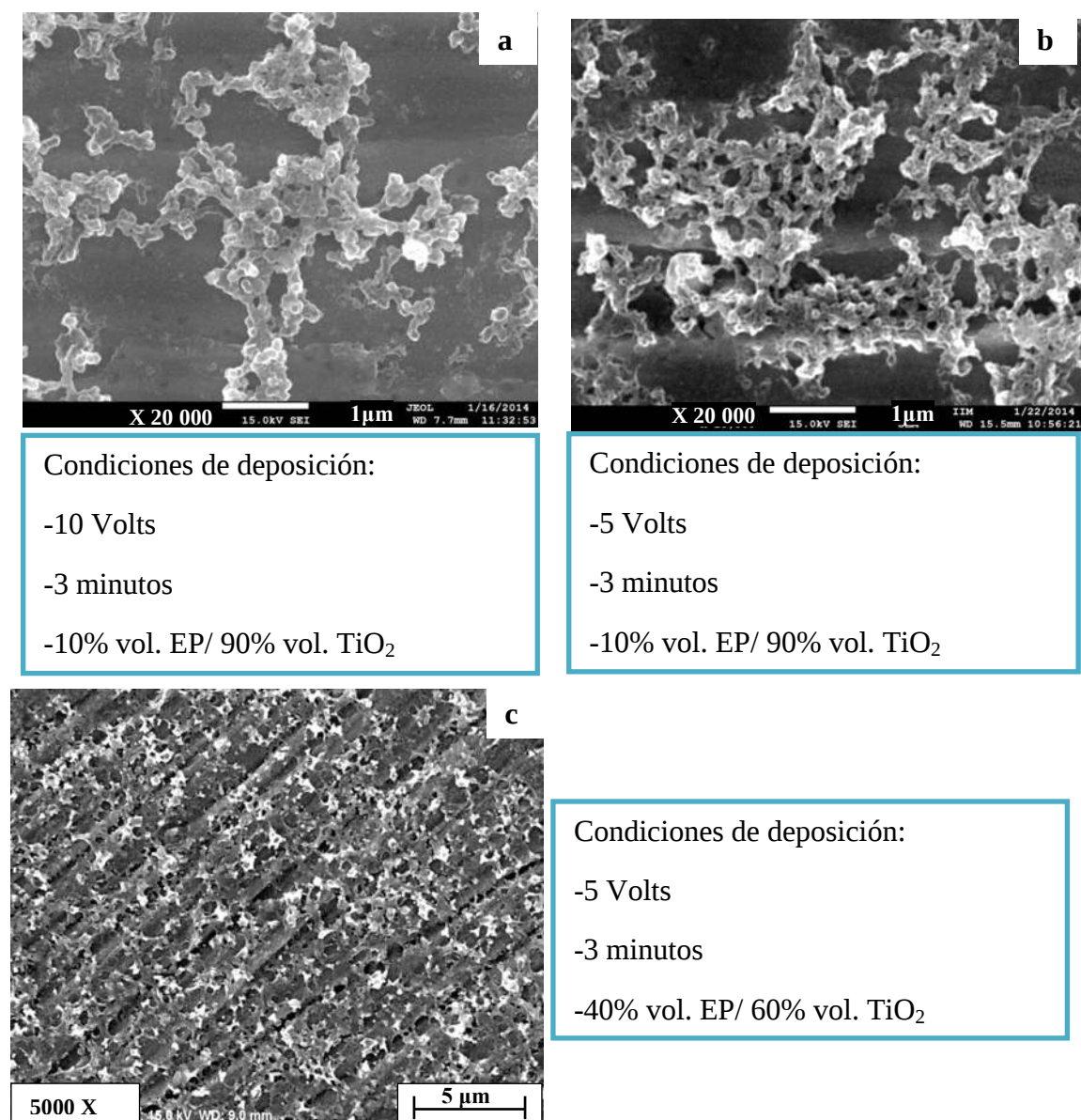


Figura 18. Resultados y condiciones de las pruebas preliminares

La Figura 18 a), presentó un recubrimiento escaso, este resultado es atribuido al voltaje aplicado. Ya que en un proceso electroforético, normalmente la cantidad del recubrimiento está relacionado con el voltaje ya que se cree que cuando la superficie del sustrato presenta una mayor cantidad de recubrimiento se debe a un alto voltaje. Aunque las partículas pueden ser depositadas más rápidamente a mayores voltajes aplicados, la calidad del recubrimiento puede ser menor. Porque la formación de partículas del recubrimiento sobre el electrodo/sustrato es un fenómeno cinético, la velocidad de deposición de partículas influye en el comportamiento del recubrimiento. Esta velocidad de deposición de las partículas se origina al hacer pasar un voltaje determinado a través de una suspensión estable, se crea un campo eléctrico tangencial a la superficie cargada de las partículas ejerciendo una fuerza en las dos posiciones de la doble capa (esta doble capa se forma cuando la partícula cargada atrae iones de carga opuesta, contra-iones, formando una monocapa rígida llamada capa de stern, esta monocapa a su vez atrae contra-iones más iones de la misma carga, co-iones, creando una nube de iones llamada capa difusa, esta se muestra en la Figura 23). La superficie cargada y la capa de iones unida rígidamente a ella (capa stern) tienden a moverse en función del signo de su potencial (potencial zeta), según la dirección del campo creado, mientras que los iones que están fuera de la superficie de cizalla (capa difusa) tienden a orientarse en sentido opuesto. A mayor voltaje este puede causar turbulencia en la suspensión, el recubrimiento entonces es perturbado por flujos en el medio circundante promoviendo la deposición de partículas aglomeradas, es decir, las partículas se mueven tan rápido que no tienen el tiempo suficiente para acomodarse en posiciones adecuadas para formar estructuras empaquetadas compactas. Finalmente el voltaje aplicado afecta la velocidad de deposición y la estructura del depósito.^[10, 77]

Mehdipour y colaboradores^[78] depositaron partículas de vidrio bioactivo sinterizadas por el proceso sol-gel y depositados sobre un sustrato de acero inoxidable 316L mediante electroforesis. Utilizaron voltajes de 30, 60 y 90 Volts a concentración y tiempo (10 min) constantes. Ellos observaron que al aplicar un mayor voltaje este conduce a la formación de partículas más gruesas y aglomeradas en el recubrimiento generando un recubrimiento poroso, no uniforme, de baja densidad de empaquetamiento y compuesto de partículas desordenadas. Esto se debe a que al aumentar el voltaje la velocidad de las partículas se hace mayor dándoles menos tiempo para posicionarse en lugares apropiados. Concluyeron

que el aumento del voltaje en un proceso electroforético aumenta el número de aglomerados en el recubrimiento y además conduce a la aparición de grietas en el mismo.

Esto es corroborado con la Figura 18 b), debido a que el recubrimiento se mostró más abundante en la superficie del acero inoxidable 316L en comparación con la Figura 18 a) utilizando la mitad del voltaje (5 V) a las mismas condiciones de tiempo y concentración de la suspensión. Sin embargo ninguna de las imágenes de los incisos a) y b) mostró un recubrimiento continuo y la porosidad observada no tiene la forma esférica característica de las EP debido a que las partículas coloidales de TiO_2 no se acomodaron en los alrededores de las EP debido al alto voltaje aplicado, como fue explicado. Por esta razón se optó por utilizar un voltaje más bajo a 5 V para las próximas experimentaciones.

Radice y colaboradores^[79] demostraron que a medida que aumenta la concentración de % vol. EP/% vol. TiO_2 aumenta la cantidad del recubrimiento volviéndose continuo en la superficie del electrodo, a voltaje y tiempo constante. Por esta razón se mantuvo constante el tiempo (3 min) y el voltaje (5 V) aumentando la concentración de la suspensión en un 40% vol. De EP/ 60% vol. TiO_2 . La Figura 16 c), muestra la fotomicrografía del recubrimiento depositado, y se observa que al aumentar la concentración de EP se presenta una estructura más porosa con poros de forma más esférica, en comparación con el inciso a) y b), además a estas condiciones se formó un recubrimiento más abundante sobre la superficie del electrodo/sustrato. Aun así la estructura obtenida no fue el objetivo de este trabajo de investigación, por lo que, se bajó el voltaje a 3V con la finalidad de que las partículas se depositaran a una velocidad más lenta logrando organizarse de tal manera que ocuparan los espacios adecuados en el que las partículas coloidales del precursor de TiO_2 se acomodaran alrededor de las EP para obtener las membranas macroporosas con estructura compuesta de poros abiertos e interconectados. Otro parámetro que se cambió fue el tiempo. De acuerdo a la literatura^[80-81] el tiempo determina el espesor del depósito por lo que se aumentó el tiempo de deposición de 3 minutos a 5 minutos con la finalidad de obtener una membrana con un espesor mayor.

A continuación, se presentan los resultados de las membranas macroporosas soportadas sobre acero inoxidable 316L, que cumplen con el objetivo del trabajo, obtenidas a las condiciones de 3V, 5 minutos y con una concentración 40% vol. EP/60% vol. TiO_2 .

4.2.3 Sistema T1: 100%TiO₂

En la Figura 19 se presentan las fotomicrografías en MEB-Emisión de campo a diferentes ampliaciones de las membranas macroporosas soportadas de TiO₂. Se puede observar que el recubrimiento cubre completamente la superficie de la placa de acero inoxidable 316L, además se puede apreciar que el recubrimiento presenta una estructura tipo panal con poros interconectados generada por las EP esto se debió a que las partículas tanto de TiO₂ como de las EP fueron capaces de organizarse en microestructuras uniformes, sin embargo, no se presenta una estructura completamente ordenada construida por las EP-TiO₂. Por esta razón, el espesor de las paredes de los poros presenta un tamaño irregular en toda la estructura macroporosa ya que varía entre 16 nm para las paredes más delgadas y 40 nm para las paredes más gruesas, ver Figura 19 c), por lo tanto, la uniformidad del tamaño del espesor de las paredes depende de un arreglo compacto del sistema TiO₂-EP. Este tipo de resultados son similares a los obtenidos por Radice S.^[82] y colaboradores, quien no encontró una estructura ordenada de EP-TiO₂ depositadas mediante electroforesis. Sin embargo, la funcionalidad de las membranas porosas no depende de un arreglo ordenado de los poros, ya que su importancia radica en obtener una estructura con porosidad abierta e interconectada. Por ejemplo en aplicaciones fotocatalíticas^[9, 83], procesos de separación de gases^[84] e implantes biomédicos^[23].

Recordando que el recubrimiento que se obtiene mediante deposición electroforética es por capas, en la Figura 19 a) y b), las zonas encerradas son observadas como si fueran zonas sin recubrir, sin embargo, se tomó una imagen a mayor ampliación, Figura 19 d), y se puede apreciar claramente que si hay recubrimiento macroporoso y corresponde a los niveles de las capas del recubrimiento, por lo tanto, las zonas marcadas en la Figura 19 a) y b) son parte de las primeras capas formadas del recubrimiento quedando expuesta a la superficie la última capa formada.

Dentro de la estructura de la membrana macroporosa soportada de TiO₂ hubo zonas menos ordenadas que el resto de la estructura, como lo muestra la Figura 19 c), esto se debió al colapso de las paredes de los poros de la última capa de la membrana después de la sinterización, razón atribuida a que, en el proceso electroforético, al momento en el que se

interrumpió la deposición para su término, a esta región colapsada no se le dio el tiempo suficiente para que se realizara un recubrimiento más grueso de TiO_2 en las paredes de las EP dando lugar a interfaces entre poros débiles. Radice S.^[23] y colaboradores depositaron partículas de EP- TiO_2 sobre placas de Ti6Al4V mediante el proceso electroforético, sinterizando dicho recubrimiento a 900°C causando el colapso del recubrimiento macroporoso.

La Figura 21 representa un esquema para explicar de manera gráfica el colapso de las paredes de los poros de la última capa de la membrana después de la sinterización.

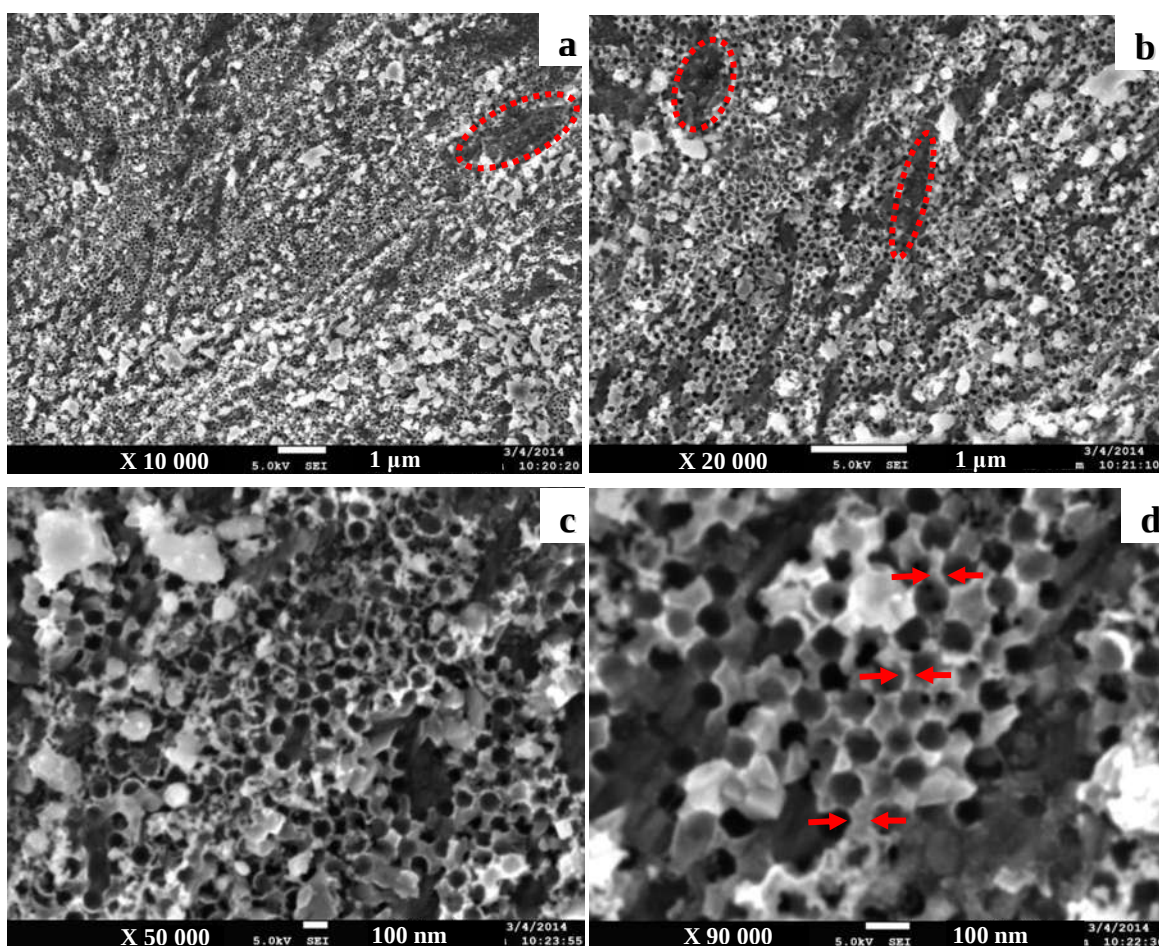


Figura 19. Fotomicrografías en MEB-emisión de campo de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 a diferentes magnificaciones.

Con la finalidad de observar que no haya especies contaminantes en la composición de las membranas macroporosas se hace uso del análisis por EDS. La Figura 20 muestra el EDS de la membrana macroporosa soportada de 100% TiO_2 , en la cual se observan el pico característicos del Ti correspondientes a la titania, y los picos de los elementos correspondientes al acero inoxidable 316L, por lo que el EDS indica que no hay contaminantes en la membrana macroporosa y que la composición de ésta corresponde únicamente a TiO_2 .

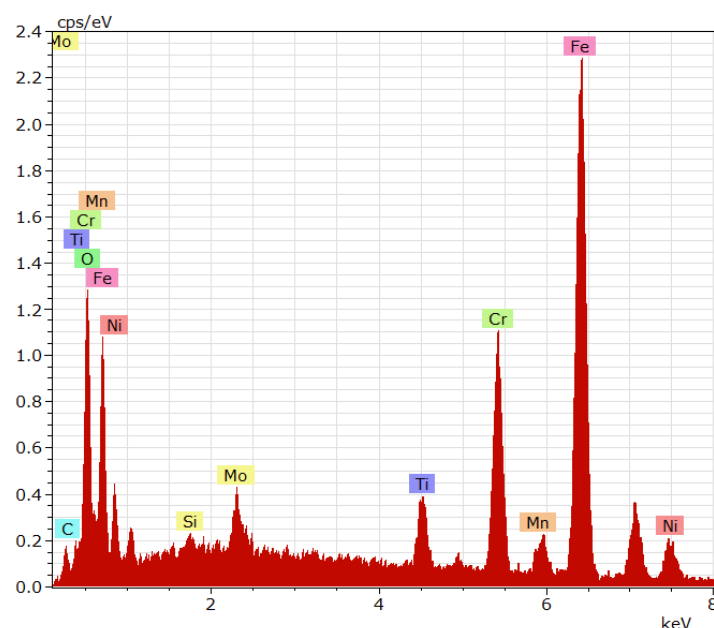


Figura 20. EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2

De acuerdo a la micrografía de la Figura 19 c), la Figura 21 representa teóricamente lo que ocurrió durante la deposición. En la etapa de inicio de la deposición los $(\text{TiOH})^+$ formados en el proceso sol-gel (ver explicación de la Figura 23) en combinación con las EP, dentro de la celda electroforética, migran hacia el ánodo por medio de un voltaje aplicado y tiempo específico, proporcionándoles la capacidad de organizarse y posicionarse en espacios apropiados. Sin embargo, en el momento en el que el tiempo de deposición termina, en la etapa de fin de deposición, se interrumpe el proceso, retirando el voltaje de la celda e impidiendo que siga la migración de las partículas, por lo que no se les permite a las

partículas terminar de posicionarse en lugares tales que faltan por recubrir (en este caso alrededor de las EP), por lo tanto, en algunas ocasiones no se forma en la superficie las partículas suficientes para consolidar la capa final del recubrimiento en la etapa de calcinación, por ello es que, en ocasiones, la última capa del recubrimiento se forma de manera delgada alrededor de las EP proporcionándoles debilidad por lo que sufren con mayor probabilidad un colapso durante el tratamiento térmico.

El comportamiento de empaquetamiento de las partículas está dictado por los parámetros cinéticos como voltaje y tiempo, ya que el voltaje se aplica para obtener un depósito uniforme debido a una fuerza motriz suficiente para causar la migración de las partículas. El tiempo por su parte juega también un papel importante en el proceso electroforético ya que es el que determina el espesor del recubrimiento.^[85]

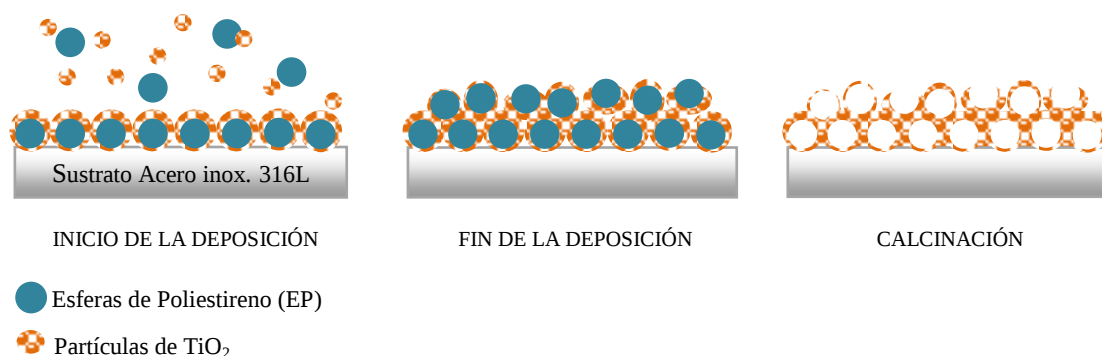


Figura 21. Esquema ilustrativo del proceso electroforético.

Para un mejor análisis, la imagen de la Figura 22 muestra el depósito electroforético de las EP y la solución coloidal del precursor de TiO_2 únicamente seca a 100°C por 1 hora, para poder apreciar el depósito antes de la calcinación de las EP. En ella se indican algunas de las zonas en las que hizo falta recubrimiento superficial ya que debajo de la capa superficial se encuentra más recubrimiento en forma de capas. Esas regiones marcadas muestran cavidades superficiales formadas en donde las partículas no tuvieron el tiempo suficiente para posicionarse en las zonas faltantes por recubrir, esto es observando en la Figura 18, las zonas marcadas por los óvalos rojos indican estas cavidades formadas.

Se determinó el tamaño de las EP después del secado y se obtuvo un tamaño promedio de 95 nm. Por lo que a 100°C durante 1 hora, el agente formador de poro (EP) se redujo de tamaño hasta un 34%.

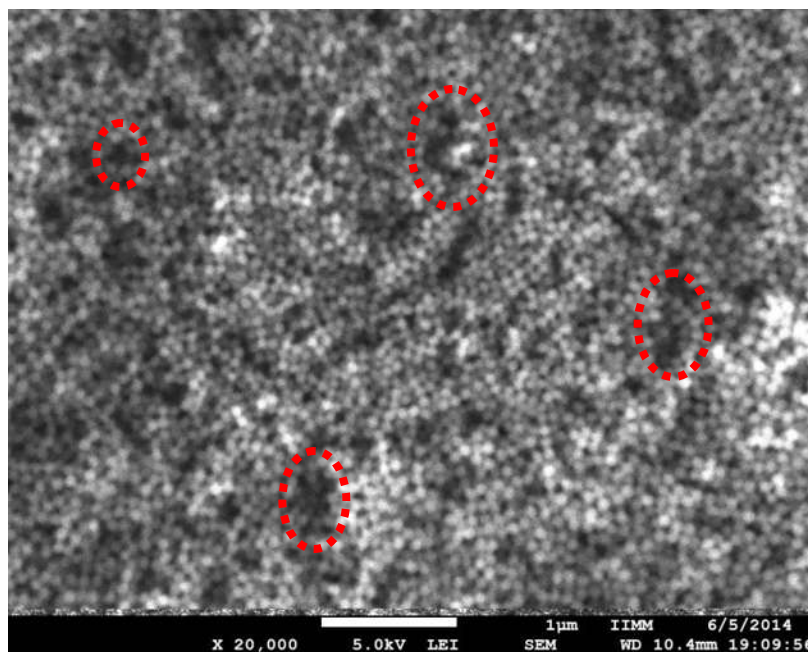


Figura 22. Deposición electroforética de TiO₂-EP antes del tratamiento térmico.

Comportamiento de las partículas en el proceso electroforético.

Al inicio de la deposición la solución coloidal del precursor de TiO₂ y las partículas de EP son mezcladas en solución en la celda electroforética y éstas migran desde la solución coloidal (medio líquido) hacia el electrodo de trabajo (ánodo), en este caso el sustrato de acero inoxidable 316L, para su posterior depósito. Las EP presentan una carga negativa por los grupos carboxilo cargados negativamente en la superficie de las esferas producto del proceso de síntesis de las EP^[79]. Por su parte las partículas de TiO₂ también presentan una carga superficial negativa, debido a que en el proceso sol-gel se parte del precursor butóxido de titanio que se descompone por la agitación del proceso y genera una solución coloidal de (TiOH)⁺ con carga positiva mediante la reacción de hidrólisis del precursor que generan también OH⁻ en el medio, de acuerdo a la reacción 4.1^[86] que son atraídos por los

(TiOH)⁺ que presentan carga positiva, quedando adsorbidos en su superficie, dando como resultado una carga superficial negativa, por esta razón las partículas coloidales del precursor de TiO₂ y las partículas EP migran hacia el ánodo el cual tiene una carga positiva produciendo la membrana macroporosa soportada.



La membrana macroporosa soportada se forma mediante la interacción de las dobles capas de la partícula coloidal TiO₂ y las EP que experimentan fuerzas de atracción de van der Waals y así se coagulan una con otras depositándose en el sustrato mediante un voltaje aplicado, como se observa en la Figura 22 a).

Para explicar el comportamiento de adherencia del recubrimiento de la TiO₂ en el sustrato de acero inoxidable 316L se hace uso de la Figura 23. En donde la adherencia del recubrimiento de TiO₂-EP sobre el acero inoxidable 316L se explica por enlaces químicos. En la solución sol-gel se encuentran moléculas con un grupo hidroxilado, hidróxido de Ti, que puede reaccionar con los grupos hidróxilos que están en la superficie del acero inoxidable 316L, y durante la calcinación se crean moléculas de agua que son eliminadas por evaporación formando un puente oxo entre la superficie del acero y la TiO₂. La reacción que tiene lugar es de condensación como se observa en la Figura 23 b).

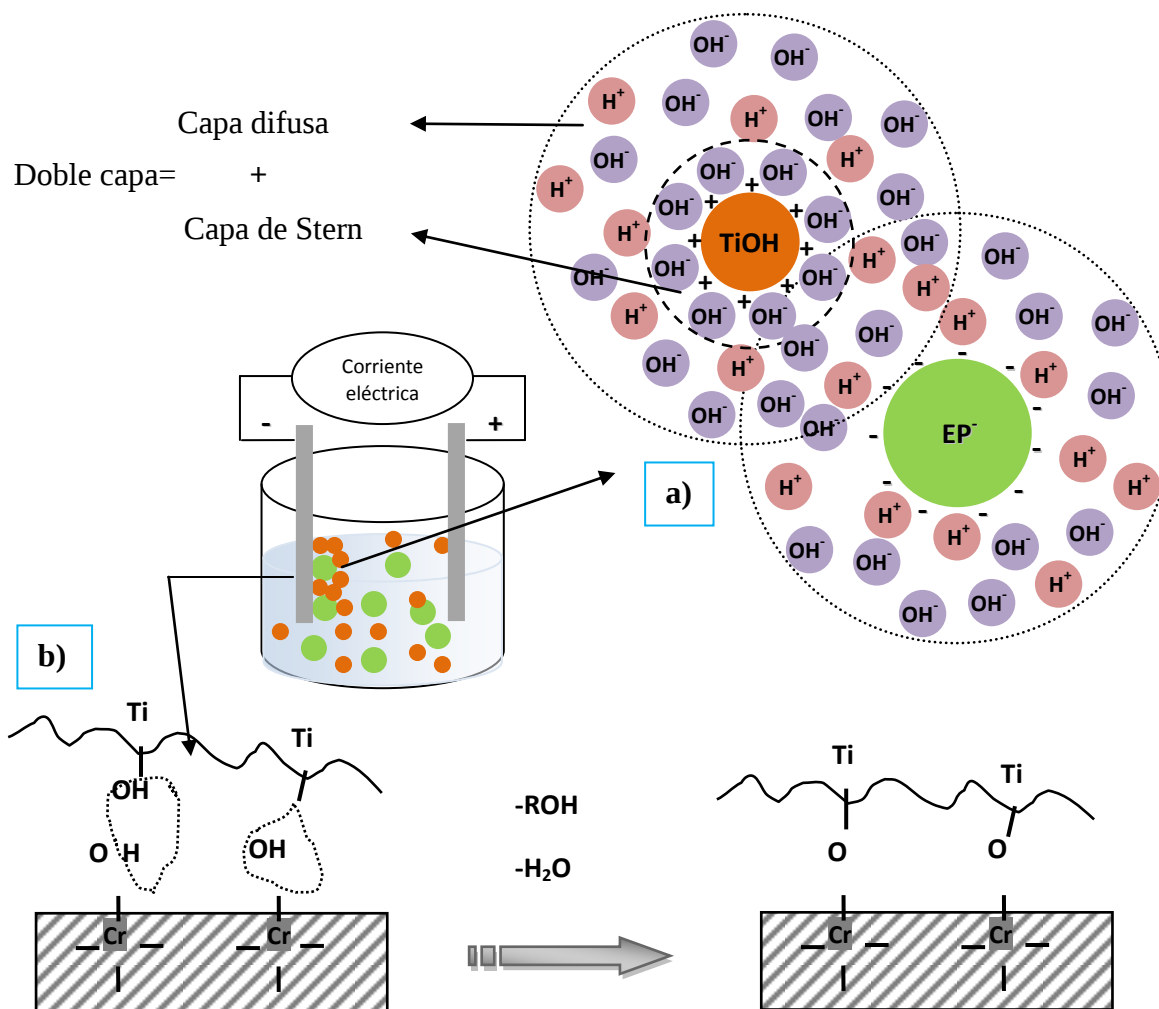


Figura 23. a) Interacción entre partículas coloidales y b) reacción de condensación en la superficie de acero inoxidable 316L.

En la etapa de tratamiento térmico, la reducción del tamaño de los poros son causados por la descomposición de las EP. La Tabla 5 presenta el porcentaje de reducción de tamaño de los poros después de la calcinación de las EP. Resulta que para un tratamiento térmico a 550°C durante 4 hrs, el porcentaje de reducción de tamaño de los poros fue de 47% comparado con el diámetro original de las EP antes de su descomposición. Henrist C.^[87] y colaboradores elaboraron estructuras macroporosas de TiO₂ mediante la técnica de inmersión haciendo uso de esferas de poliestireno, como plantillas, con un diámetro de 165-200 nm. Las muestras calcinadas a 500°C por 30 minutos dieron como resultado poros con una reducción de tamaño de 20-30% con respecto al tamaño original de las EP.

Tabla 5. Reducción de tamaño de poro.

Tamaño original de EP (0.25%).	Tamaño promedio de poro después de la calcinación.	% de Reducción
143 nm	76 nm	47 %

4.2.3.1 Estructura cristalina

Se realizó un DRX de la muestra de TiO_2 sinterizada a 550°C por 4 horas en la cual se presenta los picos característicos a la fase cristalina anatasa (tetragonal), con planos (101), (004), (200), (211), (204) y (116) correspondientes a las reflexiones $2\Theta = 25.37, 37.84, 48.16, 55.17, 62.80$ y 68.87° , respectivamente, las cuales son similares a la fase de TiO_2 anatasa de acuerdo a la tarjeta 21-1272, la alta intensidad del pico del plano (101) indica la presencia de cristales de gran tamaño y altamente cristalinos, como se indica en la Figura 24. Caldeira L.^[88] y colaboradores, Chen Y.^[32] y colaboradores, obtuvieron únicamente la fase anatasa al sintetizar TiO_2 a partir de una solución sol-gel utilizando isopropoxido de titanio como precursor calcinando a 550°C por dos horas.

Sin embargo, Curkovic L.^[89] y colaboradores obtuvieron dos fases cristalinas anatasa y rutilo sintetizando TiO_2 a partir de una solución sol-gel utilizando isopropoxido de titanio (IV) como precursor y calcinada a 550°C durante 4 horas.

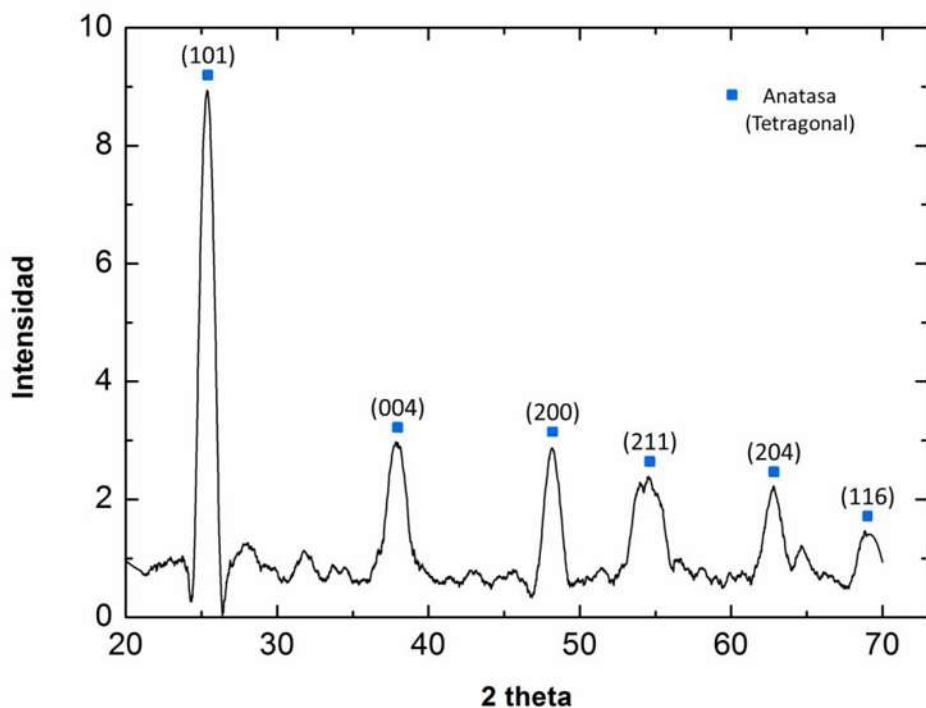


Figura 24. Patrón de DRX de la muestra de 100% TiO_2

La fotomicrografía obtenida en HRTEM de la muestra de TiO_2 se presenta en la Figura 25. Con el procesamiento digital de imágenes por medio del *software digital micrograph* “Gatan”, la Figura 25 a), muestra una partícula delimitada en un recuadro, la cual, se presenta indexada en la Figura 25 b), presentando los planos (101) y (103) correspondientes a la fase anatasa, cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 21-1272 son: $a=3.7852$ y $c= 9.5139$ Å. Las distancias interplanares $d(101)= 3.52$ Å, $d(103)= 2.43$ Å, que corresponden a la fase anatasa de la titania.

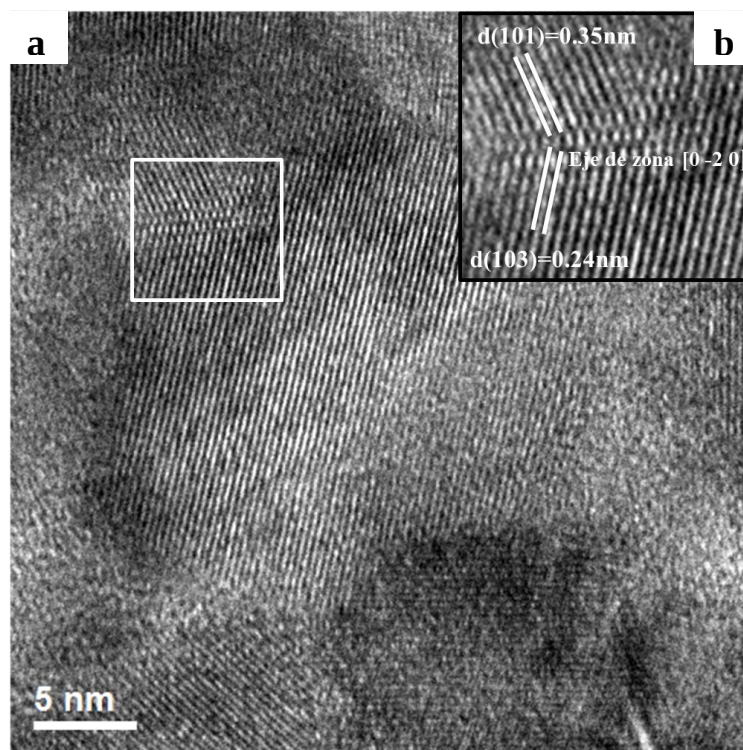


Figura 25. Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 , a) Imagen obtenida y b) nanopartícula indexada.

La Figura 26 corresponde al EDS de la membrana macroporosa soportada 100% TiO_2 , las cuales presentan los picos correspondientes al *Ti* característicos de la titania. Las señales de *Cu* corresponden a la rejilla del portamuestras.

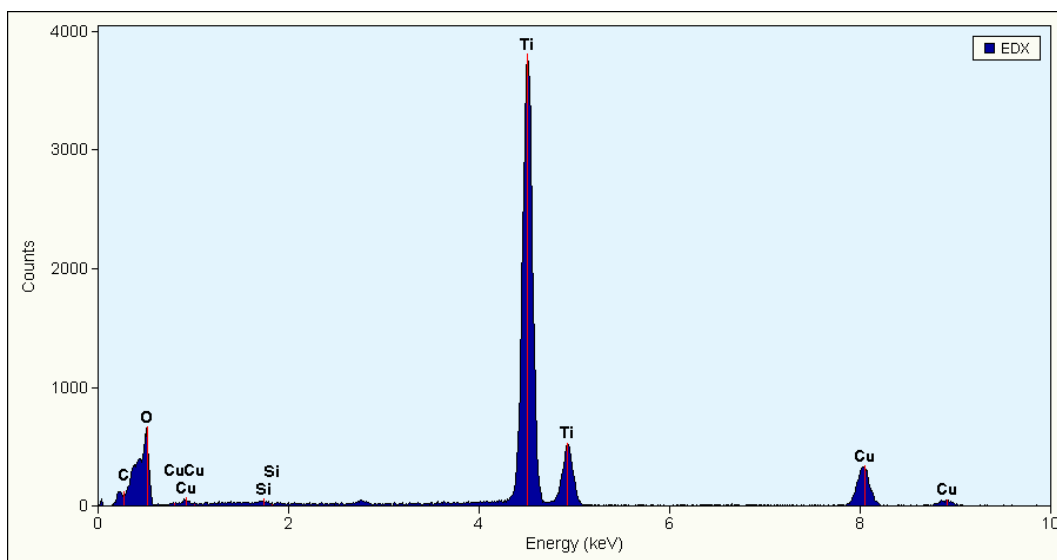


Figura 26. EDS de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 .

4.2.4 Sistema A1: 90%TiO₂ – 10% Al₂O₃

En la Figura 27 se presentan las micrografías en MEB-Emisión de campo a diferentes ampliaciones de la membrana macroporosa soportada de TiO₂-Al₂O₃ obtenidos mediante deposición electroforética y tratado térmicamente a 550°C por 4 horas. En esta imagen se observa que el recubrimiento se encuentra depositado a lo largo de la superficie de la placa de acero inoxidable 316L, también se puede observar que esta membrana presenta una porosidad abierta e interconexión entre los poros, sin embargo, haciendo una comparación con la membrana soportada de 100%TiO₂ existe un menor ordenamiento de los poros, por lo tanto, estos presentan una estructura tipo panal más desordenada formada por paredes muy finas del orden de 13-27 nm.

A la zona marcada por la línea roja de la Figura 27 c), se le tomó una imagen a mayor ampliación, como se muestra en la Figura 27 d), y se puede observar que las partículas de TiO₂-Al₂O₃ alrededor de las EP no se forman en su totalidad y se rompen formando cavidades. Por lo tanto, la adición del 10% de Al₂O₃ produce membranas macroporosas con paredes finas entre los poros, se observa también que presenta una mayor porosidad comparada con la membrana soportada de 100% TiO₂ ambas con la misma cantidad de EP (templante formador de poro). De acuerdo a la Tabla 6, el porcentaje de reducción de los poros es mayor que la membrana de 100%TiO₂. Resultados similares han sido obtenidos por Habibpanah A.^[5] y colaboradores quienes obtuvieron membranas de 90%TiO₂-10%Al₂O₃ a partir de una solución sol-gel, demostrando que la cantidad de Al₂O₃ presente en TiO₂ reduce significativamente el tamaño de los poros, además de que retarda el crecimiento del grano durante la etapa inicial del tratamiento térmico y la transformación fase anatasa a rutilo.

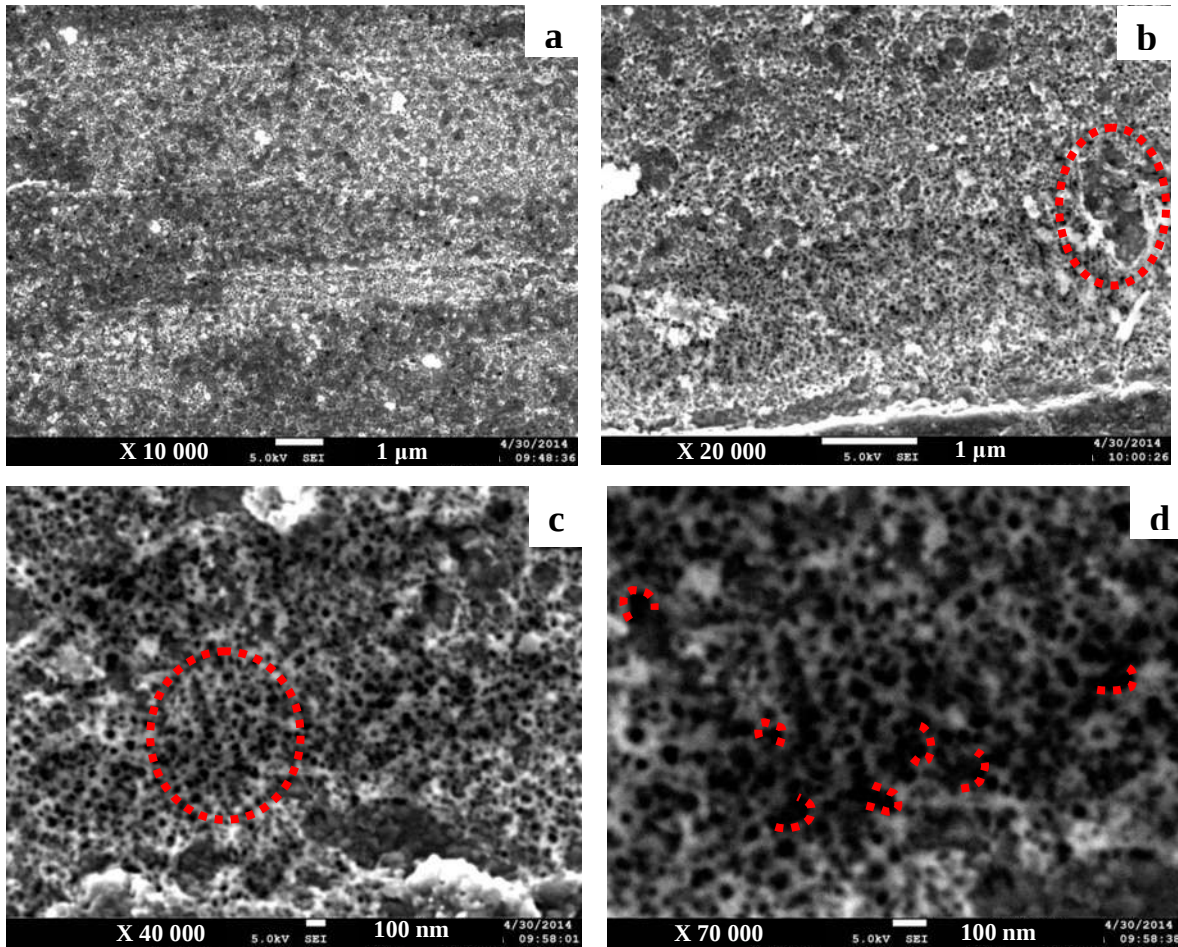


Figura 27. Fotomicrografías en MEB-emisión de campo de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 - Al_2O_3 a diferentes magnificaciones.

La Figura 28 muestra el EDS de la membrana macroporosa soportada de 90% TiO_2 -10% Al_2O_3 , en la cual se observan los picos correspondientes al *Ti* y *Al* característicos de la titania y alúmina, respectivamente siendo la composición que se desea obtener, así como los picos de los elementos correspondientes al acero inoxidable 316L. Al igual que la membrana macroporosa 100% TiO_2 . No se presentan contaminantes en su estructura.

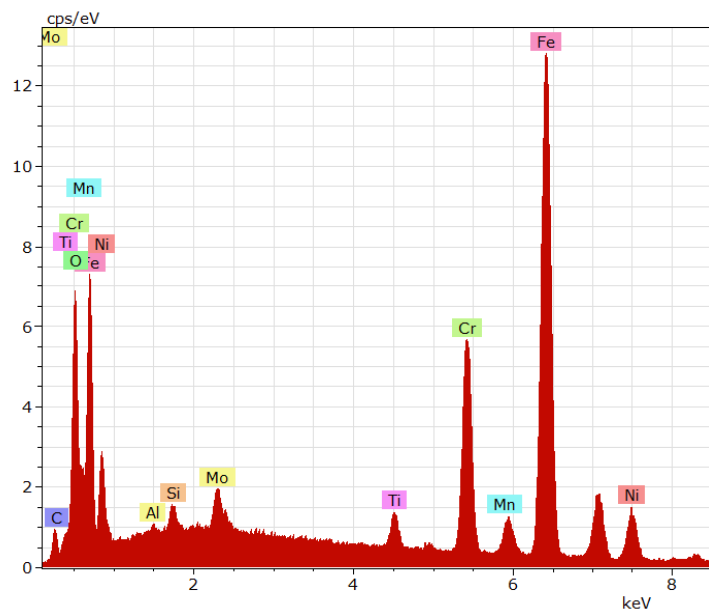


Figura 28. EDS de la membrana macroporosa soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 6. Reducción de tamaño de poro del sistema.

Tamaño original de EP (0.25%).	Tamaño promedio de poro después de la calcinación.	% de Reducción
143 nm	46 nm	68 %

La Figura 29 muestra el depósito electroforético de la solución coloidal de los precursores del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como EP, secas a 100°C . Observando las zonas marcadas de la Figura 27 b) y 29, se puede comprender por qué la capa que queda en la superficie presenta partes incompletas de recubrimiento, esto se debe al proceso de depósito, como se explicó en el análisis de la Figura 21. Es importante observar también que esta deposición mixta presenta un mayor desorden de las EP, mostrado en la imagen, comparado con el recubrimiento de 100% TiO_2 .

Se determinó el tamaño de EP después del secado y se obtuvo un tamaño promedio de 85nm reduciéndose de tamaño un 41%. Comparando con los resultados de la membrana macroporosa 100%TiO₂, se vuelve a obtener un menor tamaño de partícula para el sistema TiO₂-Al₂O₃ que para el sistema 100%TiO₂ durante la etapa de secado.

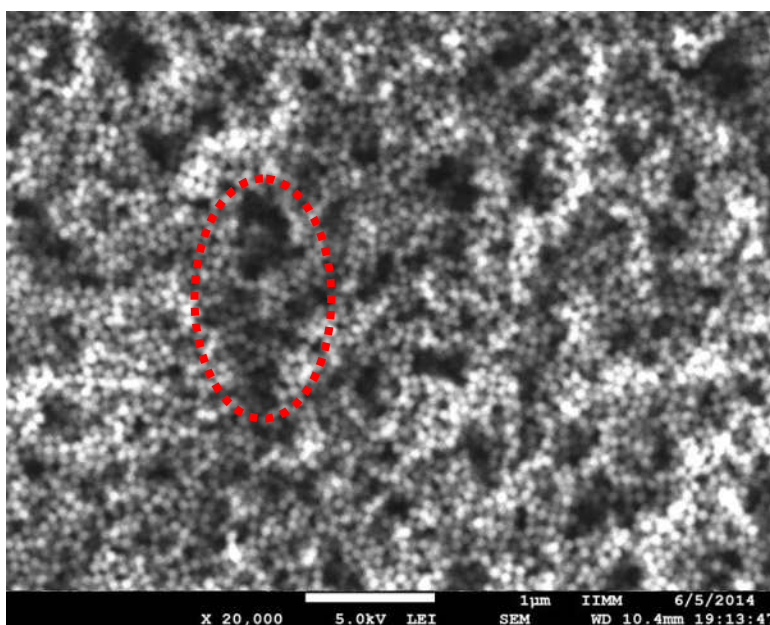


Figura 29. Deposición electroforética de TiO₂-Al₂O₃/EP antes del tratamiento térmico

Comportamiento de las partículas en el proceso electroforético.

Al igual que para las membranas macroporosas soportadas 100%TiO₂, el proceso de deposición electroforética es el mismo, se parte de una solución sol-gel creada por precursores tales como butóxido de titanio y tri-sec butóxido de aluminio que es adicionada a la celda electroforética con la cantidad de EP correspondiente, la única diferencia es que la solución coloidal contiene dos tipos de precursores que presentan la misma carga negativa por la agitación del proceso como se explicó con 100% TiO₂, es decir, el precursor tri-sec butóxido de aluminio se descompone por agitación del proceso sol-gel generando (AlOOH)⁺ mediante la reacción de hidrólisis generando también OH⁻ en el medio, de acuerdo a la reacción 4.2 que se adsorben en la superficie positiva de (AlOOH)⁺ cargando

negativamente la superficie. De igual manera al presentar carga negativa, estas migran hacia el ánodo positivo formando la membrana macroporosa.

Dentro de la celda electroforética las partículas coloidales $(\text{TiOH})^+$ y $(\text{AlOOH})^+$ experimentan fuerzas de van der Waals entre sí con las EP coagulando unas con otras depositándose en el sustrato, como se presenta en la Figura 30.

El comportamiento de adhesión del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el mismo que lo explicado para el sistema TiO_2 , mostrado en la Figura 23 b).

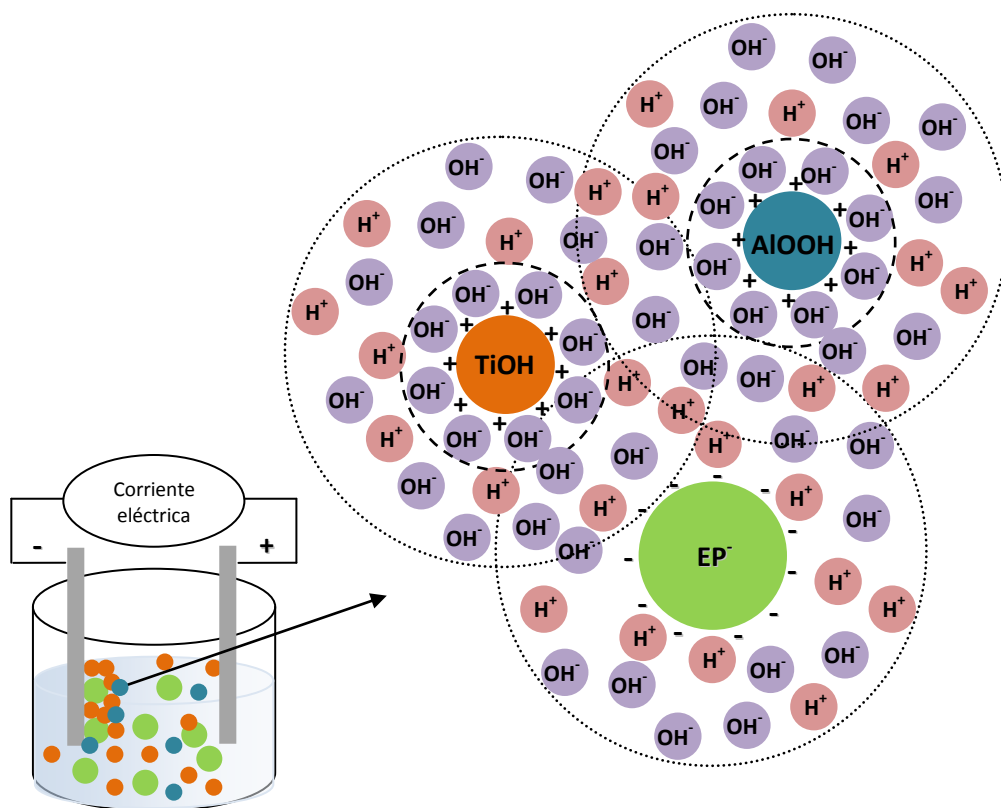
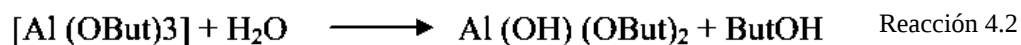


Figura 30. Interacción entre partículas coloidales del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ en el proceso electroforético.

4.2.4.1 Estructura cristalina

Se realizó un DRX de la muestra de 90%TiO₂-10% Al₂O₃ sinterizada a 550°C por 4 horas, mostrada en la imagen de la Figura 31, en la cual se presenta los picos característicos a la fase cristalina anatasa (tetragonal), con planos (101), (002), (200), (211) y (204) de acuerdo a la tarjeta 21-1272, ésta presenta una disminución en la intensidad de los picos difractados, comparada con el patrón de difracción de la Figura 24, 100%TiO₂, esta disminución está directamente relacionada con la adición de Al₂O₃ la cual nos indica una menor cristalización. También se observa un ensanchamiento de los picos, esto se debe a que el tamaño de grano disminuyó, de acuerdo a la relación de Deybe-Scherrer, que indica que el tamaño del cristal es inversamente proporcional al ancho en la parte media del pico de difracción. Además en este patrón de difracción se presentan los picos característicos de la fase cristalina α -Alúmina (romboédrica), con planos (104), (113), (024) y (116) y reflexiones $2\Theta = 35.08, 43.32, 52.41$ y 57.6° respectivamente las cuales son similares con el cristal de α -Al₂O₃ de acuerdo a la tarjeta 10-0173.

Para la transformación de fase de la alúmina, después de un tratamiento térmico, ésta sigue una secuencia de formación donde la primera fase formada es $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ para finalmente formar la fase más estable α -alúmina. Esta transformación ésta acompañada por la migración del ion Al³⁺ de sitios octaédricos a tetraédricos posicionándose de tal manera que forman las diferentes redes cristalinas que presenta cada fase de la Al₂O₃.^[90]

En este estudio se encontró la fase α -Al₂O₃ producto del proceso difusivo generado durante la etapa de sinterización, es decir, el tiempo de permanencia le brinda movilidad a los iones Al³⁺ y mediante difusión éstos se mueven dentro de la estructura de la Al₂O₃, lo que hacen estos iones es posicionarse en sitios de la red de tal manera que generan un reacomodo atómico formando una red cristalina característica de cada fase de la Al₂O₃. Por lo tanto, el cambio de fase se debe a la posición ocupada por el ion Al³⁺ dentro de la red cristalina y esta posición se obtiene por el movimiento del ion a través de procesos difusivos generados por el tiempo de permanencia durante la sinterización.

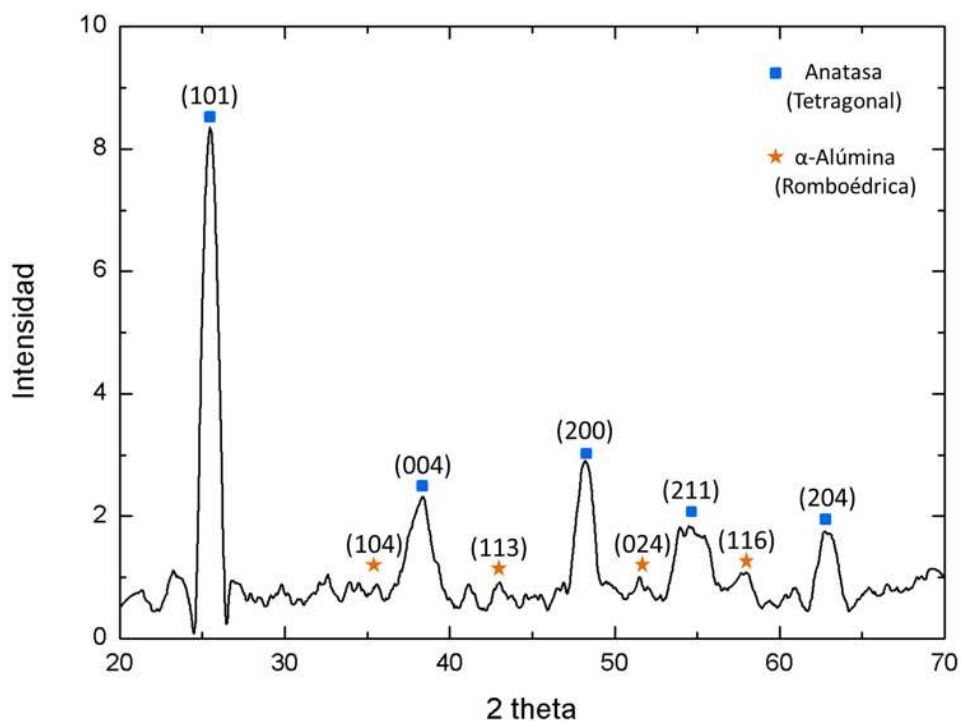


Figura 31. Patrón de DRX de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La fotomicrografía obtenida en HRTEM de la muestra de $90\%\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ se presenta en la figura 32. Con el procesamiento digital de imágenes por medio del *software digital micrograph* “Gatan”, la Figura 32 a), muestra una partícula delimitada en un recuadro, la cual, se presenta indexada en la figura 32 b), presentando el plano (102) correspondientes a la fase α -Alúmina, cuyo parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 10-0173 son: $a=4.76$ y $c= 12.993$ Å. Las distancias interplanares $d(102)= 3.4$ Å, que corresponden a la fase α -Alúmina de la misma.

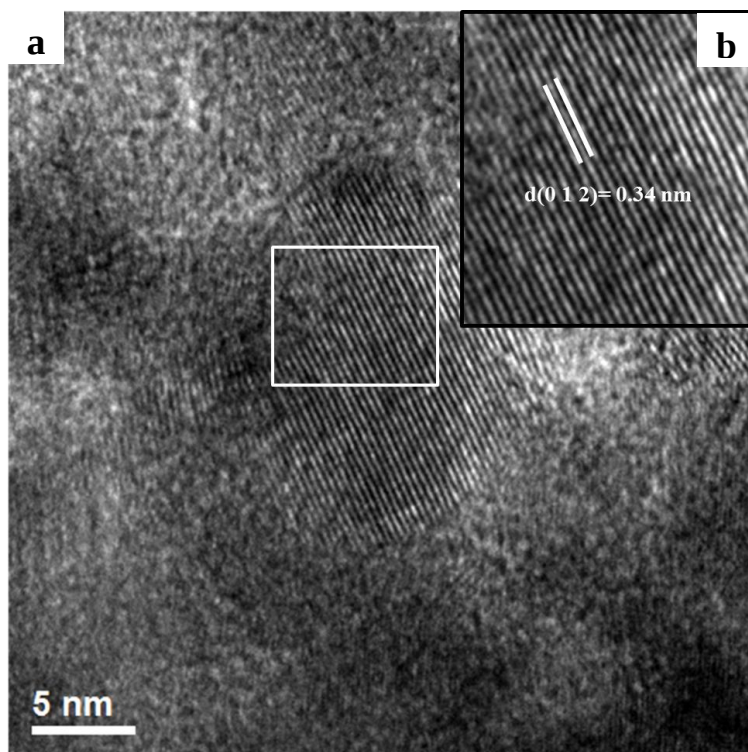


Figura 32. Fotomicrografía de una partícula de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a) Imagen obtenida y b) nanopartícula indexada.

La Figura 33 corresponde al EDS de la membrana macroporosa soportada 90% TiO_2 - 10% Al_2O_3 , las cuales presentan los picos correspondientes al *Ti* y *Al* característicos de la titania y la alúmina, respectivamente. Las señales de *Cu* corresponden a la rejilla del portamuestras.

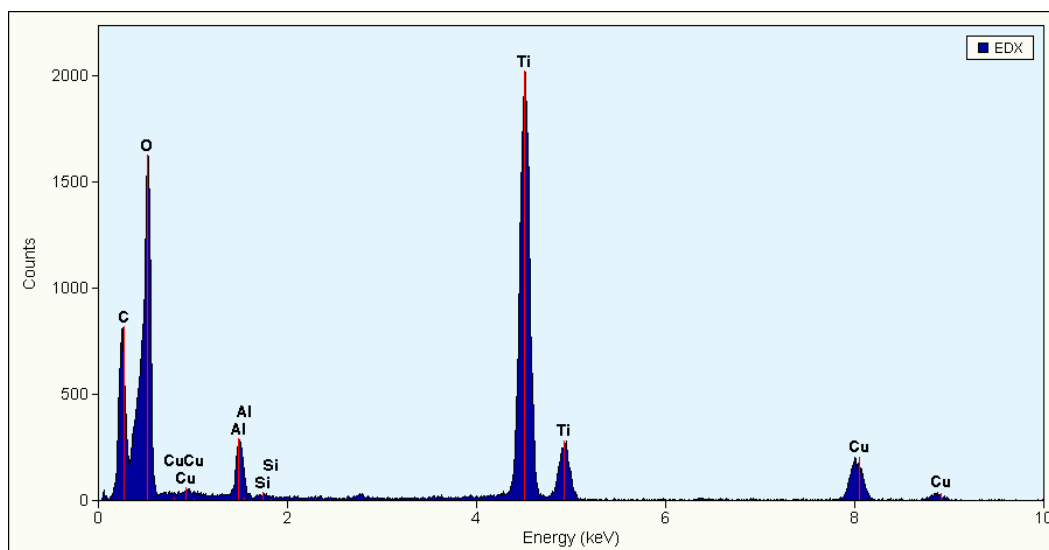


Figura 33. EDS de la membrana macroporosa soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.5 Espesor de la membrana macroporosa soportada.

La preparación de las muestras para la medición del espesor fue la siguiente; se montó la muestra de la membrana macroporosa soportada sobre acero inoxidable 316L en baquelita y se realizó un corte transversal con un disco de diamante de baja densidad, por tratarse de una película delgada, la finalidad de montar la muestra en baquelita fue para que al momento de realizar el corte la muestra se mantuviera totalmente rígida para evitar deformaciones en la placa de acero inoxidable 316L que impidiera observar el espesor.

La Figura 34 muestra los resultados del espesor de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 depositada a 3V por 5 minutos, con una concentración de 40% vol. EP/60% vol. solución coloidal del precursor de TiO_2 .

El espesor fue medido por el programa LINCE, en el cual se realizaron una serie de 15 mediciones a lo largo de la longitud del espesor y el espesor final se determinó por el promedio de las 15 mediciones. El resultado del espesor fue de 733 nm. En la imagen de la Figura 34 b) se muestra el espesor de la membrana delimitado por las dos líneas punteadas.

Con la finalidad de corroborar que el espesor indicado correspondía a la membrana macroporosa de TiO_2 se realizó un EDS en la superficie del acero mostrando los picos de

los elementos característicos del acero inoxidable 316L y un EDS en el espesor que indicó el pico de Ti característico de TiO_2 tal y como se indica en la Figura 34.

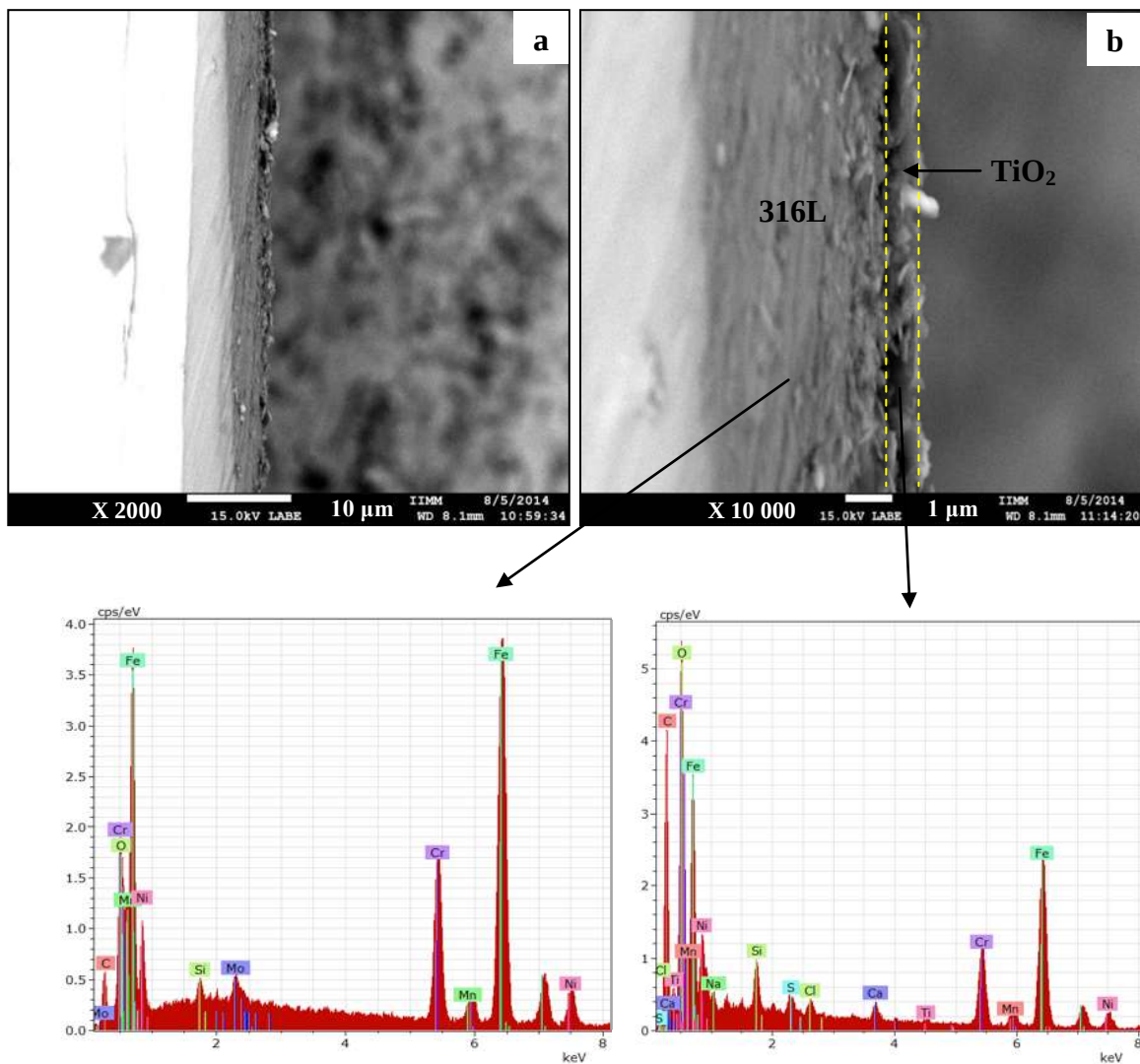


Figura 34. Fotomicrografía del espesor de la membrana macroporosa soportada

4.3 MEMBRANAS MACROPOROSAS NO SOPORTADAS

Se muestran los resultados de la caracterización del sistema de óxidos $100\%\text{TiO}_2$ y $90\%\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3$, su morfología y análisis en TEM, depositados sobre una placa de polipirrol mediante deposición electroforética.

4.3.1 Caracterización del sustrato

La Figura 35 muestra la superficie del sustrato de polipirrol prensado a 1 tonelada por 1 minuto, así como su EDS mostrando los picos de los elementos S, C, O y Na, correspondientes a la composición del polipirrol. Esto con la finalidad de compararlo con el EDS de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y corroborar que este no presente elementos de polipirrol en su composición.

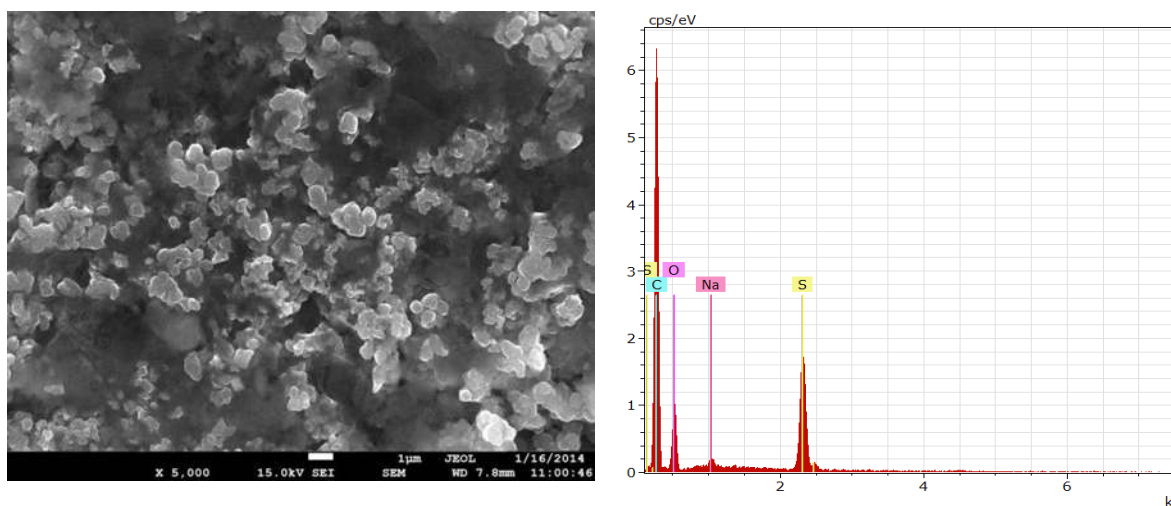


Figura 35. Fotomicrografía en SEM-emisión de campo a) sustrato de polipirrol y b) EDS

4.3.2 Sistema T1: 100% TiO_2

La Figura 36 representa las fotomicrografías en MEB-Emisión de campo de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 obtenidos mediante deposición electroforética y tratado térmicamente a 550°C por 6 horas, a diferentes ampliificaciones. Se puede observar que la membrana presenta una estructura macroporosa con porosidad abierta e interconexión entre los poros, sin embargo, al igual que la membrana macroporosa soportada de TiO_2 esta no presenta un orden de los poros y la estructura tipo panal es escasa como es indicada en esta Figura.

La imagen de la Figura 37 muestra el EDS de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 en donde se observan los picos correspondientes al Ti característicos de la titania así como también los picos de los elementos del agente dopante (adicionados en la síntesis del pirrol) que se incrustaron a la membrana y que son los que le brinda la conductividad al polipirrol. El pico del elemento carbono pertenece a la cinta de grafito en la que fue pegada la membrana macroporosa no soportada.

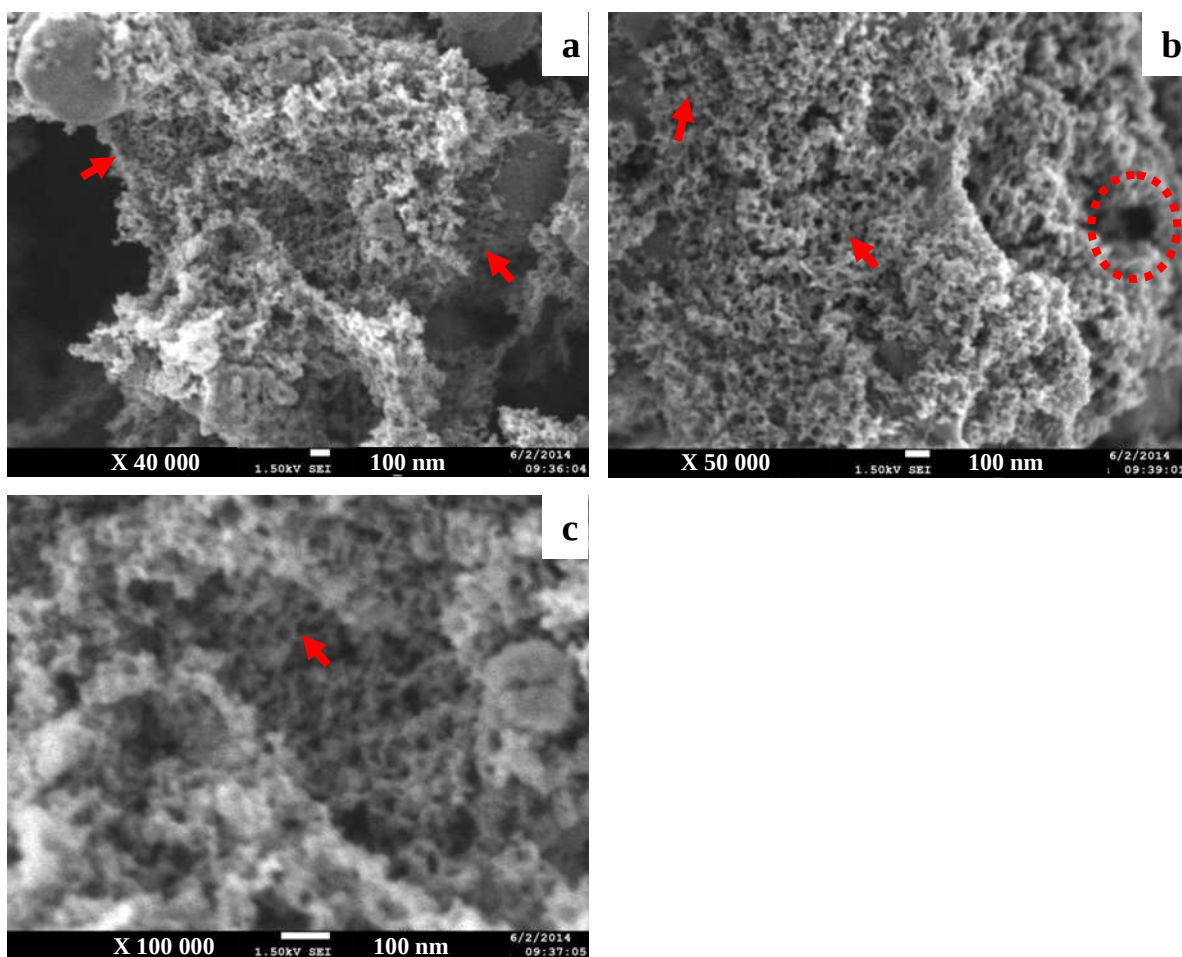


Figura 36. Fotomicrografías en MEB de emisión de campo de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 a diferentes magnificaciones.

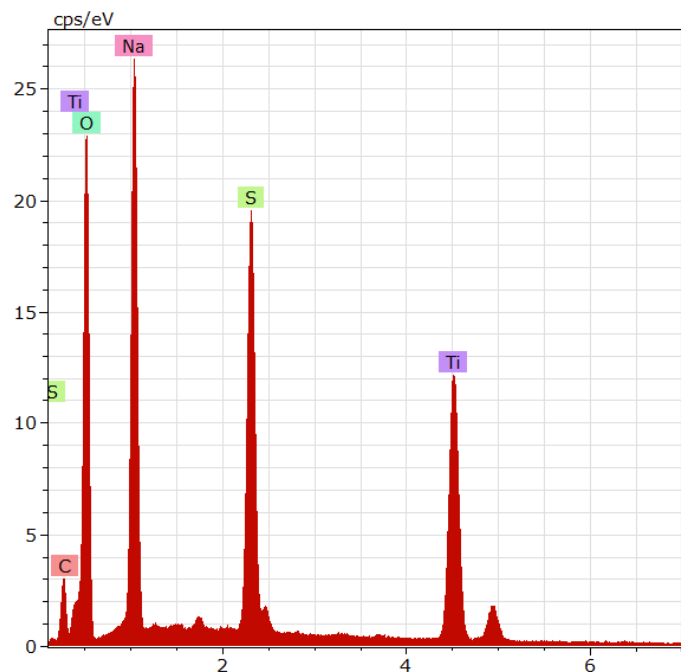


Figura 37. EDS de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 .

La Tabla 7 muestra el porcentaje de reducción de los poros, y en comparación con el porcentaje de reducción de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 de la Tabla 5, esta presenta un porcentaje de reducción mayor. Por lo que la influencia de tener un soporte rígido (acero inoxidable 316L) da como resultado una estructura tipo panal con un tamaño de poro mayor y más ordenado. Además esta reducción del tamaño de poro fue ocasionada por el soporte de polipirrol, la razón de ello es que, al momento de que se está llevando a cabo el tratamiento térmico de la membrana macroporosa de TiO_2 este sustrato sufre contracciones mientras se va descomponiendo a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de permanencia, por tratarse de un polímero de polipirrol que como se sabe se descompone a elevadas temperaturas, entonces mientras el polímero sufre contracciones, este obliga a la membrana a contraerse ligeramente, comprimiendo la estructura y cerrando ligeramente los poros.

Tabla 7. Reducción de tamaño de poro del sistema.

Tamaño original de EP (0.25% wt).	Tamaño promedio de poro después de la calcinación.	% de Reducción
143 nm	34 nm	77 %

La Figura 38 muestra el depósito electroforético de las EP y la solución coloidal del precursor de TiO_2 seca a 100°C por 1 hora sobre el sustrato de polipirrol. En ella se indican las cavidades formadas por lo ya mencionado y en la Figura 34 b), el producto de estas cavidades. También se puede observar que las EP depositadas sobre el polipirrol presentan un mayor desorden que las depositadas sobre el acero inoxidable 316L, como se observa en la Figura 23.

Se determinó el tamaño de las EP después del secado y se obtuvo un tamaño promedio de 97nm. Por lo que a 100°C durante 1 hora, el agente formador de poro (EP) se redujo de tamaño hasta un 33%. El % de reducción de la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 comparada con la membrana soportada de TiO_2 no muestra un cambio considerable. Por lo que se puede concluir que las EP depositadas y secas en ambos sustratos acero inoxidable 316L y polipirrol presentan las mismas características en cuanto a tamaño en la etapa de secado.

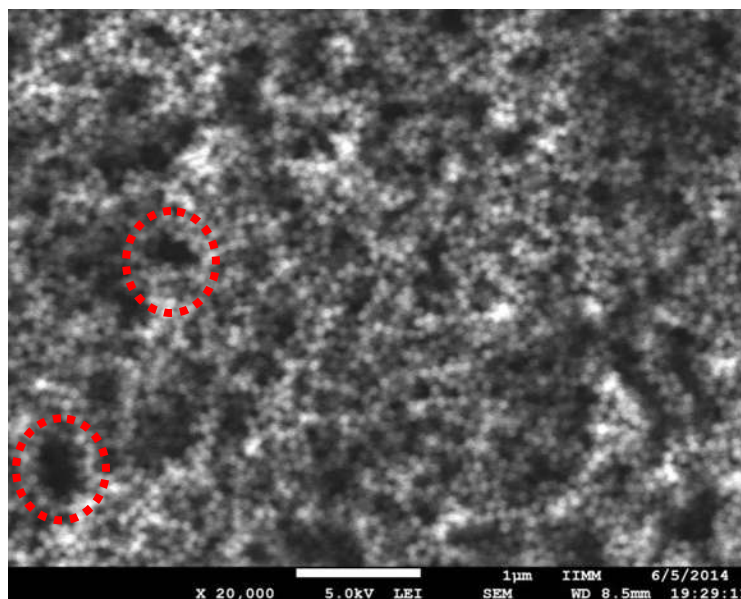


Figura 38. Deposición electroforética de TiO_2 -EP antes del tratamiento térmico.

El comportamiento de las partículas en el proceso electroforético es el mismo que para la elaboración de membranas macroporosas soportadas de TiO_2 , como se observa en la Figura 23, la diferencia radica en la etapa de tratamiento térmico ya que el sustrato se descompone por completo.

4.3.2.1 Estructura cristalina

Se realizó un DRX de la muestra de TiO_2 sinterizada a 550°C por 6 horas en la cual se presenta los picos característicos a la fase cristalina anatasa (tetragonal), con planos (101), (004), (200), (211) y (204) y reflexiones $2\Theta = 25.37, 37.84, 48.16, 55.17$ y 62.80 respectivamente, las cuales son similares con la fase de TiO_2 anatasa de acuerdo a la tarjeta 21-1272, como se indica en la Figura 39. Este resultado no presenta un cambio significativo al patrón de DRX de la membrana macroporosa soportada de TiO_2 tratada térmicamente a 550°C por 4 horas ya que presenta los mismos planos y fase anatasa, por lo tanto, la diferencia de 2 horas de permanencia, no afecta a la fase de la titania.

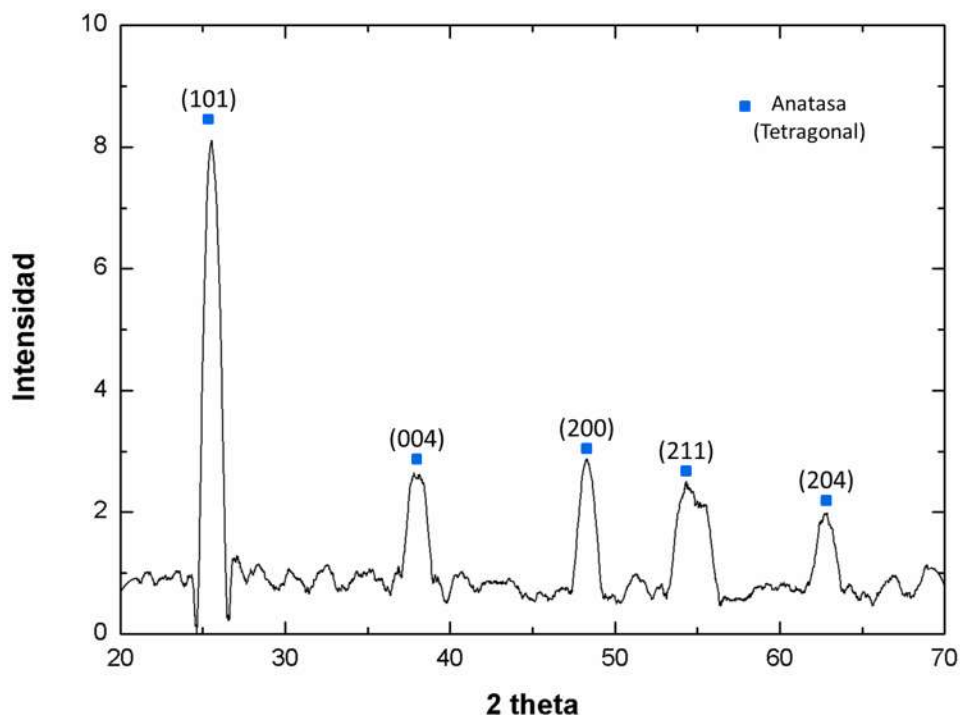


Figura 39. Patrón de DRX de la muestra de 100% TiO₂

La fotomicrografía obtenida en TEM de la muestra de TiO₂ se presenta en la Figura 40. Con el procesamiento digital de imágenes por medio del *software digital micrograph* “Gatan”, la Figura 40 *a)* se presenta la estructura macroporosa de la membrana no soportada, en donde las zonas más claras indicadas por las flechas corresponden a la porosidad de la membrana, *b)* muestra la micrografía de HRTEM de una partícula delimitada en un recuadro, la cual, se presenta indexada en *c)* presentando el plano (101) correspondientes a la fase anatasa, cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 21-1272 son: $a=3.7852$ y $c= 9.5139$ Å. La distancia interplanare $d(101)= 3.52$ Å, que corresponden a la fase anatasa de la titania.

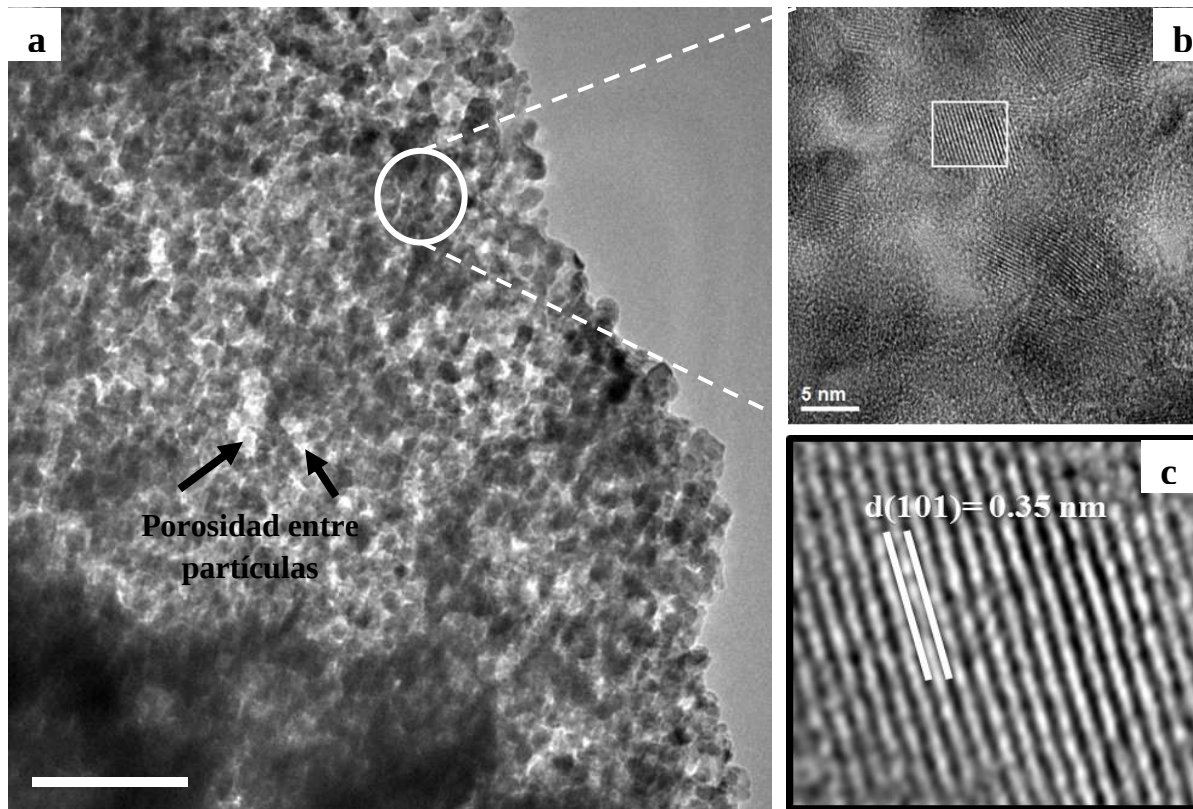


Figura 40. Fotomicrografía de una partícula de TiO_2 , a) Imagen obtenida b) micrografía de HRTEM y c) nanopartícula indexada.

4.3.3 Sistema A1: 90% TiO_2 -10% Al_2O_3

La Figura 41 presenta la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 - Al_2O_3 obtenidos mediante deposición electroforética y tratadas térmicamente a 550°C por 6 horas, a diferentes ampliaciones. Esta presenta una estructura macroporosa con porosidad abierta e interconexión entre los poros, además de que se observa una estructura tipo panal. Haciendo una comparación con la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 , esta membrana presenta una mejor distribución y forma esférica de los poros además una estructura tipo panal más formada que para la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 .

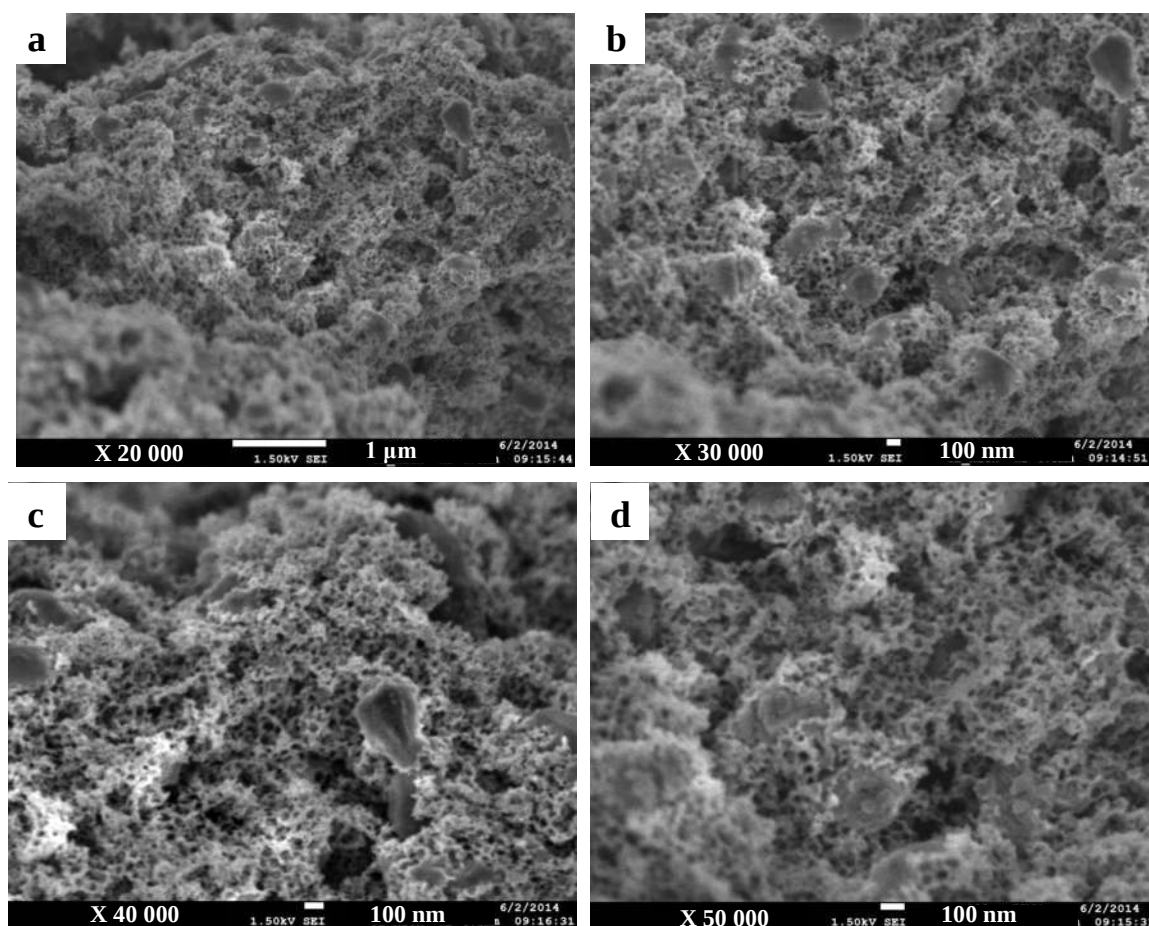


Figura 41. Fotomicrografías en MEB de emisión de campo de la membrana macroporosa no soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones.

La imagen de la Figura 42 muestra el EDS de la membrana macroporosa no soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en donde se observan los picos correspondientes al *Ti* y *Al* característicos de la titania y alúmina, respectivamente, además se observan también los picos de los elementos del agente dopante (adicionado en la síntesis del pirrol) que se incrustaron a la membrana y que son los que le brinda la conductividad al polipirrol. El pico del elemento carbono pertenece a la cinta de grafito en la que fue pegada la membrana macroporosa no soportada.

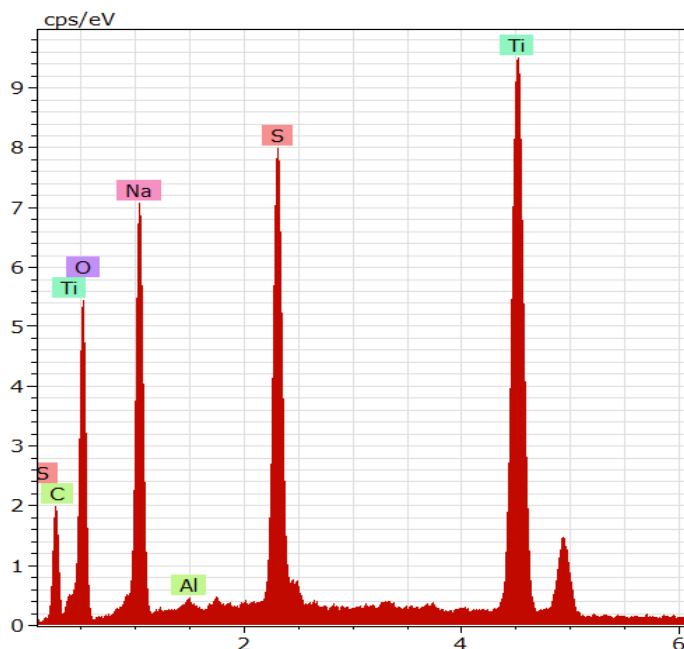


Figura 42. EDS de la membrana macroporosa no soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Tabla 8 muestra el porcentaje de reducción de los poros la cual presenta un tamaño de poro menor que la membrana macroporosa no soportada de TiO_2 , con ello se comprueba nuevamente que con la adición de Al_2O_3 el tamaño de poro se forma por paredes más finas y de menor tamaño.

Sin embargo, comparando la membrana macroporosa no soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la soportada del mismo sistema, la membrana no soportada sigue presentando un tamaño de poro aún menor, esto es atribuido al soporte en el cual fueron depositados ambos tipos de membranas, como fue explicado anteriormente.

Tabla 8. Reducción de tamaño de poro del sistema.

Tamaño original de EP (0.25 % wt).	Tamaño promedio de poro después de la calcinación.	% de Reducción
143 nm	30 nm	80 %

En la Figura 43 se observa el depósito electroforético de las EP y la solución coloidal de los precursores de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seca a 100°C por 1 hora sobre el sustrato de polipirrol. Como se ha venido explicando las cavidades que se presentan en la membrana no soportada son producto de la deposición electroforética.

Se determinó el tamaño de las EP después del secado y se obtuvo un tamaño promedio de 78nm. Por lo que a 100°C durante 1 hora, el agente formador de poro (EP) se redujo de tamaño hasta un 45%. El % de reducción de la membrana macroporosa no soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparada con la membrana soportada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ no muestra un cambio considerable. Por lo que se puede concluir que las EP depositadas y secas en ambos sustratos acero inoxidable 316L y polipirrol presentan las mismas características en cuanto a tamaño en la etapa de secado.

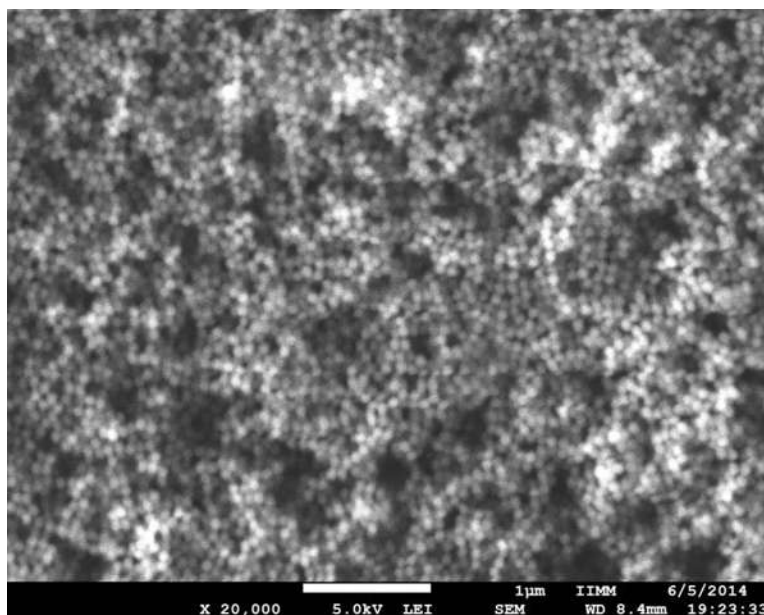


Figura 43. Deposición electroforética de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$ antes del tratamiento térmico.

4.3.3.1 Estructura cristalina

Se realizó un DRX de la muestra de 90%TiO₂-10% Al₂O₃ tratada térmicamente a 550°C por 6 horas, mostrada en la imagen de la Figura 44, en la cual se presenta los picos característicos de la fase cristalina anatasa (tetragonal), con planos (101), (004), (200), (211) y (204) de acuerdo a la tarjeta 21-1272, ésta presenta una gran disminución en la intensidad de los picos difractados, comparada con el patrón de difracción de la Figura 38, 100%TiO₂, esta disminución está directamente relacionada con la adición de Al₂O₃ la cual nos indica una menor cristalización. En este patrón de difracción se presentan también los picos característicos de la fase cristalina α -Alúmina (romboédrica), con planos (104), (006), (024) y (116) y reflexiones $2\Theta = 35.08, 41.60, 52.41$ y 57.6° , respectivamente, las cuales son similares con el cristal de α -Al₂O₃ de acuerdo a la tarjeta 10-0173.

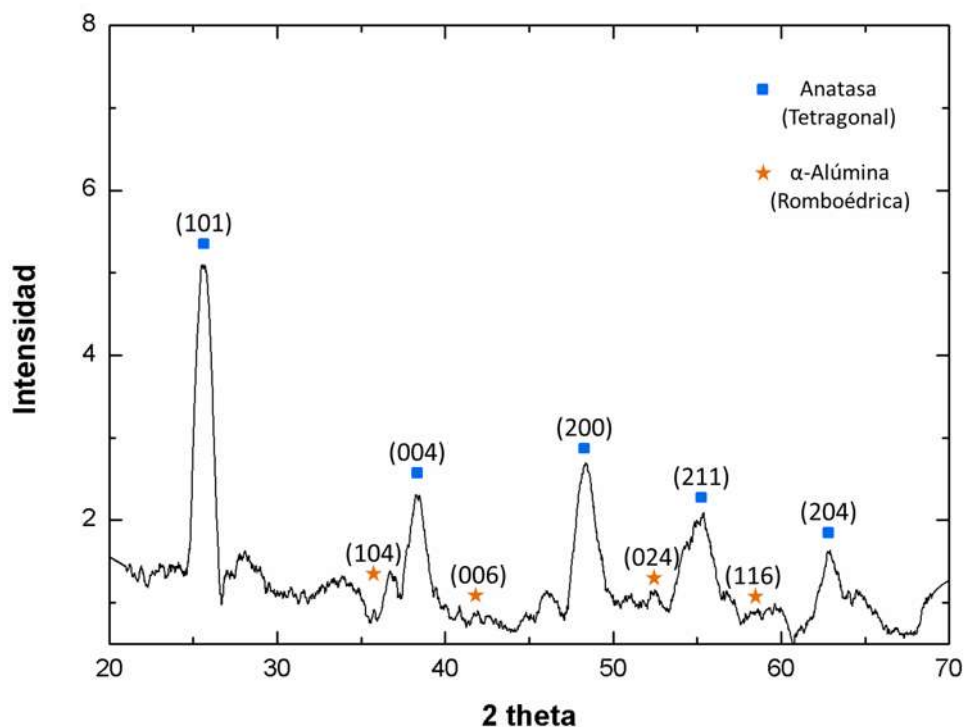


Figura 44. Patrón de DRX de la muestra de 90% TiO₂-10%Al₂O₃

La fotomicrografía obtenida en TEM de la muestra de 90%TiO₂-10%Al₂O₃ se presenta en la figura 45. Con el procesamiento digital de imágenes por medio del *software digital micrograph "Gatan"*, la Figura 45 a) se presenta la estructura macroporosa de la membrana no soportada, b) muestra una partícula delimitada en un recuadro, la cual, se presenta en c) indexada presentando los planos (110) y (104) correspondientes a la fase α -Alúmina, cuyo parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 10-0173 son: $a=4.76$ y $c= 12.993$ Å. Las distancias interplanares $d(110)= 2.3$ Å y $d(104)= 2.5$ Å, que corresponden a la fase α -Alúmina.

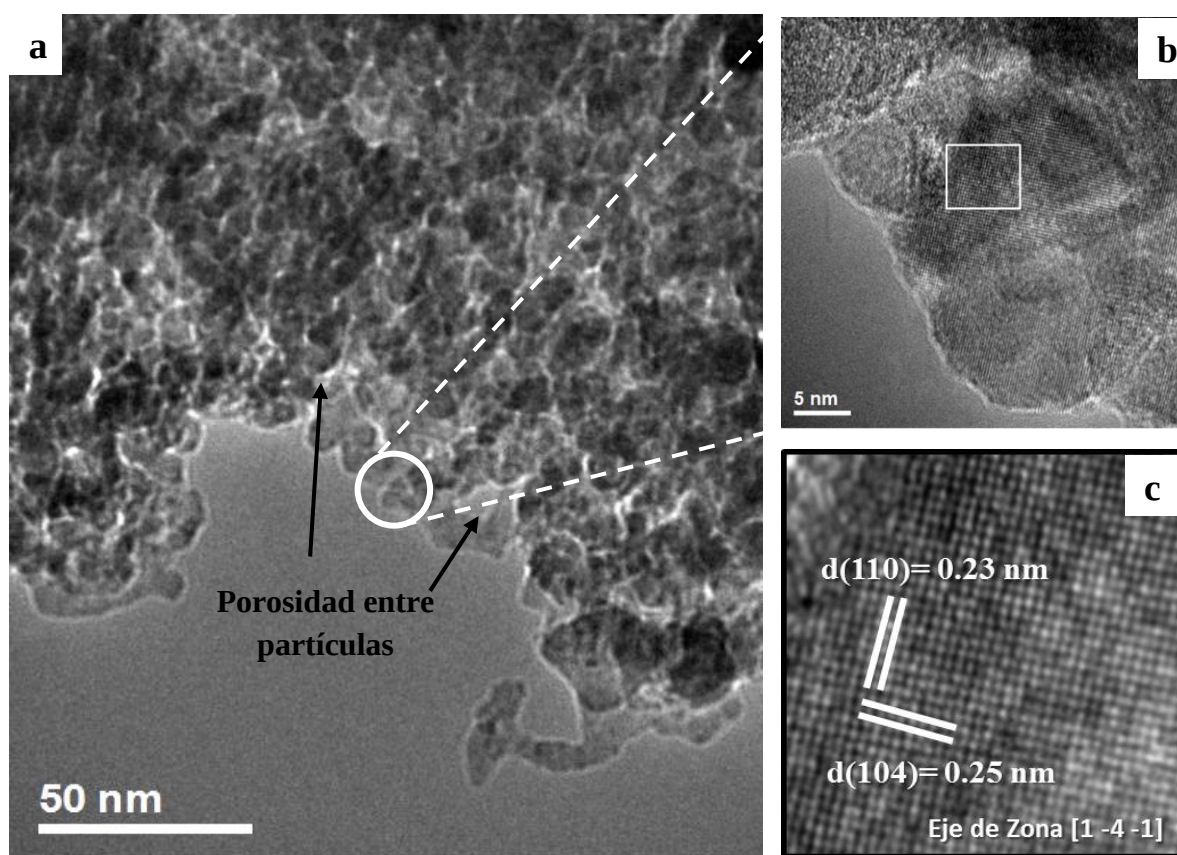


Figura 45. Fotomicrografía de una partícula de TiO₂-Al₂O₃, a) Imagen obtenida b) micrografía de HRTEM y c) nanopartícula indexada

A manera de discusión, en el trabajo de investigación se sintetizaron membranas macroporosas de TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ por medio de una solución sol-gel a partir de precursores inorgánicos y en combinación con el proceso electroforético se realizaron los

depósitos de las membranas utilizando dos tipos de sustratos, acero inoxidable 316L para la elaboración de membranas macroporosas soportadas y placas de polipirrol para la elaboración de las membranas macroporosas no soportadas, se utilizó este sustrato con la finalidad de descomponerlo térmicamente en su totalidad y obtener únicamente la membrana sin el soporte, este tipo de material cumplió con el objetivo planteado ya que presentó una fácil descomposición y buena conductividad eléctrica, único requisito que se necesita para realizar un depósito proceso electroforético. Como agente formador de los poros se hizo uso de esferas de poliestireno de 143 nm sintetizadas vía polimerización por emulsión del estireno, las cuales presentaron una morfología totalmente esférica ideales para crear la estructura macroporosa.

Gracias a la técnica de deposición electroforética se obtuvieron membranas macroporosas con una microestructura compuesta de poros abiertos e interconexión entre estos. La tabla 9 muestra los resultados obtenidos de ambos tipos de membranas. Por lo que se puede observar, al adicionar una cantidad de Al_2O_3 , ésta reduce significativamente el tamaño de poro de ambos tipos de membranas. Sin embargo, para las membranas no soportadas, que fueron depositadas en la placa de polipirrol, se observa un menor tamaño de poro en comparación con las membranas soportadas de ambas composiciones concluyendo entonces que utilizando un sustrato rígido contribuye a una menor reducción en el tamaño del poro.

Tabla 9. Resultados obtenidos

Resultados	Membrana Macroporosa Soportada. Calcinación 550°C 4hrs.		Membrana Macroporosa No Soportada. Calcinación 550°C 6hrs.	
	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
Tamaño de poro final	76 nm	46 nm	34 nm	30 nm
% de Reducción	47%	68%	77%	80%

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación relacionado con la Síntesis y Caracterización de membranas soportadas y no soportadas de Titania/Alúmina obtenidas mediante Electroforesis.

Se aborda primero la síntesis de las EP seguido por la síntesis del polipirrol y finalmente la obtención de membranas macroporosas soportadas y no soportadas de 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10%Al₂O₃.

- Se logró realizar la síntesis adecuada para la obtención de esferas de poliestireno (EP) obteniendo 3 tipos de tamaño variando la cantidad de surfactante. Además se concluye que a menor cantidad de surfactante se obtiene un mayor tamaño de partícula.
- Se realizó la síntesis del polipirrol logrando obtener el polímero con un buen rendimiento.
- La deposición electroforética fue realizada exitosamente obteniendo depósitos continuos a lo largo de toda la superficie de los sustratos de acero inoxidable y polipirrol, presentando estructuras similares en los sistemas: TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.
- La morfología macroporosa con estructura tipo panal conformada de poros abiertos e interconectados se obtuvo tanto para la membrana soportada como para la no soportada de 100%TiO₂ y 90%TiO₂-10%Al₂O₃.
- La adición de Al₂O₃ conlleva a una estructura más fina, reduciendo el tamaño de poro para ambos tipos de membranas soportadas y no soportadas.
- El espesor que se obtuvo al elaborar la membrana macroporosa soportada sobre acero inoxidable 316L a condiciones de 3V por 5 minutos partiendo de una solución coloidal precursora en conjunto con EP de 143nm de diámetro, conllevó a obtener un espesor de 733 nm.

- Las membranas macroporosas depositadas sobre acero inoxidable 316L conduce a obtener una estructura con un tamaño de poro mayor que la membrana macroporosa depositada en polipirrol, ocasionado por la contracción generada durante su descomposición. Por lo tanto se concluye que la diferencia entre la membrana macroporosa soportada con la no soportada está restringida por el soporte rígido, ya que este retarda la reducción de la porosidad.
- La membrana macroporosa soportada presenta una distribución más uniforme de los poros en toda su estructura que la membrana macroporosa no soportada para ambos sistemas.

En este trabajo se encontraron las condiciones y métodos que hace factible la obtención de membranas macroporosas continuas con una extensión de superficie que les permite ser aplicadas en diversas aplicaciones tecnológicas como son membranas para captura de gases contaminantes, membranas para aplicaciones biomédicas, membranas para separaciones selectivas de moléculas como hemodiálisis y con la posterior funcionalización éstas membranas pueden también aplicarse en tecnología de reparación de tejidos.

REFERENCIAS

- [1] Zhao, X. Novel porous materials for emerging applications. *Journal of Materials Chemistry* 16 623-25. 2006.
- [2] Barton T., Bull L., Klemperer W., Loy D., McEnaney B., Misono M., Monson P., Guido P., Scherer G., Vartuli J., Yaghi O. Tailored Porous Materials *American Chemical Society*, 11, 2633-56. 1999.
- [3] Nandiyanto A., Suhendi A., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K. Synthesis of additive-free cationic polystyrene particles with controllable size for hollow template applications. *Science Direct*, 396 96-105. 2012.
- [4] Kern P., Schwaller P., Michler J. Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties. *Thin Solid Films*, 494, 279 – 86. 2006.
- [5] Habibpanah A., Pourhashem S., Sarpoolaky H. Preparation and characterization of photocatalytic titania–alumina composite membranes by sol–gel methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 31 2867–75. 2011.
- [6] Bian H., Yang Y., Wang Y., Tian W. Preparation of nanostructured alumina–titania composite powders by spray drying, heat treatment and plasma treatment. *Elsevier*, 219, 257-63. 2012.
- [7] Guessasma S., Bounazef M., Nardin P., Sahraoui T. Wear behavior of alumina–titania coatings: analysis of process and parameters. *Ceramics International*, 32, 13-19. 2006.
- [8] Alem A., Sarpoolaky H, Keshmiri M. Sol–gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications. *Ceramics International*, 35 (1837–1843), 2009.
- [9] Alem A., Sarpoolaky H., Keshmiri M. Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 629–35. 2009.
- [10] Ferrari B., Moreno R. Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos. *Cerámica y Vidrio*, 35 (5), 369-81. 1998.
- [11] Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52, 1–61. 2007.

- [12] Sing K., Everett D., Haul R., Moscu L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniewska Y. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 57 (4),603-19. 1985.
- [13] GUIZARD, C. (1999) Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan. *Documento de trabajo No.2, Facultad de Ingeniería*, Universidad de los Andes.
- [14] Médina, J. Materiales inorgánicos con poros ordenados. *Conciencia Tecnológica*, 24, 1405-12. 2004.
- [15] YANG, P., *The Chemistry of Nanostructured Material*. California: World Scientific. 2003.
- [16] Akbarnezhad S., Mousavi S., Sarhaddi R. Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization. *Indian Journal of Science and Technology*, 3 (10),1048-51. 2010.
- [17] Osorio A., Bustamante A., López A., Zorrilla M., Suarez J., Feijóo J., Carhuanchó M., Lengua R., Sandivar J. Síntesis y Caracterización de materiales macroporosos modificados de óxido de silicio. *Rrv. Pcr. Quim. Ing. Quim.*, 10 (2),31-37. 2007.
- [18] Kajinebafa V., Sarpoolakya H, Mohammadi T. Sol–gel synthesis of nanostructured titania–silica mesoporous membranes with photo-degradation and physical separation capacities for water purification. *Ceramics International*, 40, 1747–57. 2014.
- [19] Kim J., Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158, 2335-49. 2010.
- [20] Xiaofang C., Jia Z., Yuning H., Hexing L. Preparation and visible light catalytic activity of three-dimensional ordered macroporous CdS/TiO₂ films. *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 949–55. 2013.
- [21] Gultepe E., Nagesha D., Sridhar S., Amiji M. Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, 305–15. 2010.
- [22] MEDINA, I. *Tratamiento de aguas de producción con electrodialisis*. Tesis de Licenciatura, Departamento de Química, Universidad de los Andes, Mérida. 2007.

- [23] Radice S., Dietsch H., Mischler S., Michler J. Electrophoretic deposition of functionalized polystyrene particles for TiO₂ multi-scale structured surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 204 1749–54. 2010.
- [24] Ortíz J., Pfeiffer H. . Métodos de síntesis de microesferas poliméricas y su uso en el proceso de síntesis de materiales cerámicos macroporosos. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 13 (2),113-20. 2010.
- [25] Studart A., Gonzenbach U., Tervoort E., Gauckler L. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *The American Ceramic Society*, 89 (6),1771–89. 2006.
- [26] Raman N., Anderson M., Brinker J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.*, 8 (8),1682-701. 1996.
- [27] Enríquez M., Rodríguez M., Hinojosa M., Pech M. Artículo de Revisión sobre Espumas Cerámicas. *Revista Mexicana de Materiales Compuestos y Avanzados*, 9 1-19. 2012.
- [28] Lashtabeg A, Drennan J, Knibbe R, Bradley J, Lu G. Synthesis and characterisation of macroporous Ytria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates. *Science Direct*, 117 395–401. 2009.
- [29] Il-Doo K., Rothschild A., Dae-Jin Y., Tuller H. Macroporous TiO₂ thin film gas sensors obtained using colloidal templates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130 (1),9-13. 2008.
- [30] Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Advanced Materials*, 12 (10),693-713. 2000.
- [31] Kai Hoa M. , Lu M., Zhang Y. Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 9-23. 2006.
- [32] Chen Y., Tang Z., Chen Z. Fabrication of Three-Dimensionally Ordered Macroporous TiO₂ Films with Enhanced Photovoltaic Conversion Efficiency. *Inorg Organomet Polym*, 23 839–45. 2013.
- [33] Stein, A. Sphere templating methods for periodic porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 227-39. 2001.
- [34] Gorsd M. N., Blanco M. N., Pizzio L. R. Synthesis of Polystyrene Microspheres to be Used as Template in the Preparation of Hollow Spherical Materials: Study of the Operative Variables. *Procedia Materials Science*, 1 432-38. 2012.

- [35] Parra C., González G., Albano C., Sánchez Y. Estudio y caracterización de PMMA obtenido mediante polimerización en emulsión por ultrasonido de alta frecuencia. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26 (1),29-42. 2006.
- [36] Hongzhong Z., Feng D., Shaoming F., Changming Y., Minghua W., Haijun C., Zhouxiang H., Shengnan Z. Fabrication of macroporous titanium dioxide film using PMMA microspheres as template. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386 (1),73-79. 2012.
- [37] NOMURA M., TOBITA H., AND SUZUKI K., . *Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects*. Japón: Springer. 2005.
- [38] Yeole N., Hundiwale D., Tushar J. Synthesis of core-shell polystyrene nanoparticles by surfactant free emulsion polymerization using macro-RAFT agent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (2),506-10. 2011.
- [39] SCHICK, M., *Emulsions and Emulsion Stability*. 2da ed. California: Taylor & Francis Group. 2006.
- [40] Hu X., Zhang J., Yang W. Preparation of transparent polystyrene nano-latexes by an UV-induced routine emulsion polymerization. *Polymer*, 50 (1),141-47. 2009.
- [41] Feiz S., Navarchian A. Emulsion polymerization of styrene: Simulation the effects of mixed ionic and non-ionic surfactant system in the presence of coagulation. *Chemical Engineering Science*, 69 (1),431-39. 2012.
- [42] ELISEEVA V., IVANCHEV S., KUCHANOV S., AND LEBEDEV A., *Quantitative Description of Emulsion Polymerization*. New York: Consultants Bureau. 1981.
- [43] KHADDAZH M., GRITSKOVA I. AND LITVINENKO G., *An Advanced Approach on the Study of Emulsion Polymerization: Effect of the Initial Dispersion State of the System on the Reaction Mechanism, Polymerization Rate, and Size Distribution of Polymer-Monomer Particles*. . Moscow: Intech. 2012.
- [44] Gawel B., Gawel K., Oye G. Review Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials. *Materials Letters*, 3, 2815-33. 2010.
- [45] Guzmán A., Fernández A., Franco Y., Bautista J., Rodríguez Páez J. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 31, 530-36. 2007.

- [46] Klein L.C. Sol-Gel Optical Materials. *Annual Review of Materials Science*, 23 437-52. 1993.
- [47] Martínez, J. Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel. *Revista Mexicana de Física*, 45, (5),472-79. 1999.
- [48] Duran, A. So-Gel un nuevo camino hacia el vidrio. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 25 (6),395-405. 1986.
- [49] Luo, H. L., Sheng, J., Wan, Y. Z. Preparation and characterization of TiO₂/polystyrene core-shell nanospheres via microwave-assisted emulsion polymerization. *Materials Letters*, 62 (1),37-40. 2008.
- [50] Henrist C., Dewalque J., Cloots R., Vertruyen B., Jonlet J., Colson P. Hierarchical porous TiO₂ thin films by soft and dual templating A quantitative approach of specific surface and porosity. *Thin Solid Films*, 539, 188-93. 2013.
- [51] Fleckenstein C., Mochales C., Müller W. Deposición electroforética de cerámica en polímeros. *Biomecánica*, 19 59-63. 2011.
- [52] Corni I, Ryan M, Boccaccini A. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *Science Direct*, 28 1353–67. 2008.
- [53] Boccaccinia A, Zhitomirskyb I. A pplication of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Science Direct*, 6 251–60. 2002.
- [54] ARAB, O. BERTANI N., CLAVIJO, S., ZENOBI, G. BOCCACCINI, A., QUARANTA, N. (2011) Deposición electroforética de materiales poliméricos y cerámicos nanoestructurados. *Documento de trabajo No.6, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria*, Universidad Nacional de Cuyo.
- [55] Farrokhi-Radz M., Ghorbaniw M. Electrophoretic Deposition of Titania Nanoparticles in Different Alcohols: Kinetics of Deposition. *The American Ceramic Society*, 94 (8),2354–61. 2011.
- [56] Pfluger P, Krounbi M, Street G. The chemical and physical properties of pyrrole-based conducting polymers: The oxidation of neutral polypyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 78 (6),3213-18. 1983.
- [57] ARIAS, J. *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*. Tesis de Doctorado, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, España. 2007.

- [58] Diaz M., Rojas A., Vera E., Cortes M. Síntesis electroquímica y caracterización eléctrica de polímeros conductores a partir de pirrol. *Revista Colombiana de Física*, 37 (2),357-60. 2005.
- [59] POMPOSO, A., ADOLFO J., MENDIBE A., YOLANDA, TELLERÍA G., JÜRGEN H., PARRA R., FRANCISCO J., *Compuestos de polipirrol altamente conductores y procedimiento para su preparación*. Oficina Española de Patentes y Marcas 1-7, 16 Feb. 2004.
- [60] Subero R., Gil L., Domínguez E. (2011) CORROSION INTERGRANULAR DE UNA PRÓTESIS DE RODILLA DE ACERO INOXIDABLE 316L. *Documento de trabajo* Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales, Puerto Ordaz.
- [61] Zambrano J., Rodríguez E., Pereira J. Caracterización de muestras planas de acero inoxidable austenítico 316L mediante Espectroscopía Ultrasónica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1, 133-46. 2009.
- [62] DeGarmo E., Black J., Khoser R. . *Material and Processes in Manufacturing* New York: Macmillan. 1994.
- [63] Khatak H., Raj B., *Corrosion of austenitic stainless steels. Mechanism, migration and monitoring*. Inglaterra: Alpha Science International 2002.
- [64] RAMÍREZ, H. *Evaluación en hidrogenación de bifenilo de catalizadores Pt(Pd) soportados en alúmina modificada por titanio*. Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, México. 2004.
- [65] Hanaor D., Assadi M., Li S., Yu A., Sorrell C. Ab Initio Study of Phase Stability in Doped TiO₂. *Computational Mechanics*, 50 (2),185-94. 2012.
- [66] Hanaor D., Sorrell C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, 46, 855–74. 2011.
- [67] Hanaor D., Michelazzib M., Chenuc J., Leonellib C., Sorrella C. The effects of firing conditions on the properties of electrophoretically deposited titanium dioxide films on graphite substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (15),2877–85. 2011.
- [68] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Science Direct*, 48 53-229. 2003.
- [69] Milosevski M., Milosevska R., Spaseska D., Bossert J., Boccaccini A. Preparación y propiedades de materiales cerámicos bioinertes en el sistema Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. *Cerámica y Vidrio*, 38 (6),455-60. 1998.

- [70] Saura J., Habib K., Ferrer C., Damra M., Cervera I., Giménez E., Cabedo L. Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alumina/titania proyectados por oxifuel (spray llama). *Cerámica y Vidrio*, 47 (1),7-12. 2008.
- [71] Subramanian V., Ni Z., Seebaue E., Masel R. . Synthesis of High-temperature Titania-Alumina Supports. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3815-20. 2006.
- [72] Cecilio A., Pulcinelli S., Santilli C., Maniette Y. Improvement of the Mo/TiO₂-Al₂O₃ Catalyst by the Control of the Sol-Gel Synthesis. *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 31, 87-93. 2004.
- [73] Escobar J., De Los Reyes J., Vivéros T. Influence of the Synthesis Additive on the Textual and Structural Characteristics of Sol-Gel Al₂O₃-TiO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 666-72. 2000.
- [74] Ramachandran K., Selvarajan V., Ananthapadmanabhan P., Sreekumar K. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina–titania coatings. *Thin Solid Films*, 315, 144–52. 1998.
- [75] Mishra S., Sahu A., Das R., Satapathy A., Sen S. Microstructure, Adhesion, and Erosion Wear of Plasma Sprayed Alumina–Titania Composite Coatings. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 0 (0),1-12. 2008.
- [76] Guessasma S., Bounazef M., Nardin P. Neural computation analysis of alumina–titania wear resistance coating. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24, 240-46. 2006.
- [77] Bersa L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52, 1-61. 2007.
- [78] Mehdipoura M., Afshara A., Mohebalib M. Electrophoretic deposition of bioactive glass coating on 316L stainless steel and electrochemical behavior study. *Applied Surface Science*, 258, 9832– 39. 2012.
- [79] Radice S., Bradbury C., Mischler S., Michler J. Critical particle concentration in electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1079-88. 2010.
- [80] Javidi M., Javadpour S., Bahrololoom M., Ma J. Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering*, 28, 1509-15. 2008.

- [81] Santillán M., Caneiro A., Quaranta N., Boccaccini A. Electrophoretic deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.101.95}$ substrates for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1125–32. 2009.
- [82] Radice S., Kern P., Dietsch H., Mischler S., Michler J. Methods for functionalization of micro-sized polystyrene beads with titania nanoparticles for cathodic electrophoretic deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318 (2), 264–70. 2008.
- [83] Aluri H., Collinson M. The stability of nonporous and macroporous titania thin films in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651 (2), 143–49. 2011.
- [84] Silva L., Vasconcelos D., Nunes E., Caldeira L., Costa V., Musse A., Hatimondi S., Nascimento J., Grava W., Vasconcelos W. Processing, structural characterization and performance of alumina supports used in ceramic membranes. *Ceramics International*, 38, 1943–49. 2012.
- [85] Abdoli H., Zarabian M., Alizadeh P., Sadrnezhad S. Fabrication of aluminum nitride coatings by electrophoretic deposition: Effect of particle size on deposition and drying behavior. *Ceramics International*, 37 313–19. 2011.
- [86] Ponton A., Barboux-Doeuff S., Sanchez C. Physico-chemical control of sol–gel transition of titanium alkoxide-based materials studied by rheology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 45–53. 2005.
- [87] Henrist C., Dewalque J., Cloots R., Vertruyen B., Jonlet J., Colson P. Hierarchical porous TiO_2 thin films by soft and dual templating A quantitative approach of specific surface and porosity. *Thin Solid Films*, 539 188–93. 2013.
- [88] Caldeira L., Vasconcelos D., Nunes E., Costa V., Musse A., Hatimondi S., Nascimento J., Grava W., Vasconcelos W. Processing and characterization of sol–gel titania membranes. *Ceramics International*, 38, 3251–60. 2012.
- [89] Curkovic L., Curkovic O., Salopek S., Renjo M., Šegota S. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol–gel TiO_2 films. *Corrosion Science*, 77, 176–84. 2013.
- [90] Boumaza A., Favaro L., Le'dion J., Sattonnay G., Brubach J., Berthet P., Huntz A., Royc P., Tetot R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-

ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 1171–76. 2009.